

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Astrophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Alexandre RATAJCZAK

Thèse dirigée par **Alexandre FAURE** et
codirigée par **Eric QUIRICO**

préparée au sein du **L'Institut de Planétologie et
d'Astrophysique de Grenoble**
dans l'**École Doctorale de Physique**

ECHANGES HYDROGÈNE/DEUTÉRIUM DANS LES GLACES INTERSTELLAIRES, une Origine de la Deutération Sélective?

Thèse soutenue publiquement le **8 mars 2012**,
devant le jury composé de :

Mme. Claudine Kahane

Professeur à l'Université Joseph Fourier-Grenoble1, Président

M. Emmanuel CAUX

Directeur de recherche CNRS, CESR, Rapporteur

M. Philippe PARENT

Directeur de recherche CNRS, LCP-MR, Rapporteur

Mme. Karine DEMYK

Chargé de recherche CNRS, CESR, Examineur

Mme. Stéphanie CAZAUX

Docteur, Kapteyn Astronomical Institute, Examineur

M. Alexandre FAURE

Chargé de recherche CNRS, IPAG, Directeur de thèse

M. Eric QUIRICO

Professeur à l'Université Joseph Fourier-Grenoble1, Directeur de thèse



Résumé Le milieu interstellaire (MIS) où se forment les étoiles est constitué de gaz très dilué dominé par l'hydrogène moléculaire, et de grains de poussière de taille submicrométrique. Ces poussières jouent un rôle crucial en atténuant la lumière des étoiles lointaines, protégeant ainsi les molécules du gaz des rayonnements ultra-violets, et en servant de catalyseurs à une chimie hétérogène à très basse température. Outre la synthèse de l'hydrogène moléculaire, la surface des grains permet de former des molécules organiques dites complexes comme le méthanol (CH_3OH) à partir de l'hydrogénation (et la deutération) du monoxyde de carbone (CO). Les glaces ainsi formées participent à la complexification moléculaire du MIS et seront à terme intégrées au sein de disques de poussières, berceaux des astéroïdes, comètes et exo-planètes.

L'objectif de cette thèse est l'étude des mécanismes d'échanges hydrogène-deutérium sur certains groupements fonctionnels de molécules organiques simples, méthanol par exemple, présentes à la surface ou dans les manteaux des grains interstellaires. La thèse est centrée sur une exploration expérimentale de ces processus en phase condensée, à l'aide d'une expérience de cryogénie synthétisant des glaces à très basse température (15K) couplée à un spectromètre infrarouge. Nous montrons que ces échanges se produisent avant la sublimation du manteau de glace sur des groupes fonctionnels capables d'établir des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau voisines. Le processus catalysant est vraisemblablement la cristallisation de la glace d'eau. Des études cinétiques nous permettent d'évaluer les énergies d'activation du transfert H/D (**6745 K**) et de la transition amorphe-cristalline (**8100 K**), et de déterminer la constante de vitesse d'échange dans le domaine de température 120-140 K. Cette constante de vitesse est, de plus, comparée à des calculs semi-classiques basés sur un traitement *ab initio*. En marge de ces expériences, des observations millimétriques de la molécule de méthanol en direction de proto-étoiles confirment une variabilité des abondances relatives des isotopologues simplement deutérés de cette molécule en fonction de la masse de la protoétoile.

Mots clés : Deutération, Méthanol, Grain, Échanges H/D, Protoétoiles

Abstract The interstellar medium where stars are formed consists of a dilute gas which is dominated by molecular hydrogen and dust grains less than a few microm in size. The dust plays a crucial role in the attenuation of light from the stars. They also protect molecules within the gas from UV photons. Furthermore, they serve as heterogeneous catalysts for chemistry at low temperature.

The surface of the grains also permit the formation of complex organic molecules such as methanol (CH_3OH) via the hydrogenation and/or deuteration of carbon monoxide (CO). The ices are formed and subsequently participate in increasing the molecular complexity of the clouds. Finally, they are incorporated into debris disks, asteroids, comets, and exoplanets.

The objective of this thesis is to study the mechanism of hydrogen/deuterium exchange within certain functional groups of simple organic molecules such as methanol, which are present on the surface of these grain mantles. The thesis is focused on the experimental determination of these processes in the condensed phase. This will be achieved with the aid of a cryogenic synthesis of the ices at very low temperatures coupled with infrared spectrometry. We observe that it is possible for the exchange to proceed before the sublimation of the ice mantles. However, this is only the case when the functional groups within the molecule may form hydrogen bonds with water. From our results we see that this process seems to be catalysed by the crystallization of the water ice. The kinetics study permits us to evaluate the activation energy for the H/D exchange (**6745 K**) and for the transition from amorphous to crystalline ice (**8100 K**). In addition it also allows us to determine the rate constant for the exchange in the temperature range 120-140 K.

In addition we have performed theoretical calculation in an attempt to elucidate the mechanism for the exchange. However, the experimental rate constant for the exchange is much larger in comparison to the one predicted by a semi-classical treatment based on the AB initio potential we have obtained. Further to this observations of methanol towards protostars have been conducted. These observations show that there is a variation in the relative abundance of the CH_2DOH and CH_3OD . This variation in relative abundance seems to have some dependence upon the mass of the protostar, with high mass stars showing ($\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} \leq 1$) and low/intermediate mass stars showing ($\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]} \gg 3$).

Keywords : Deuteration, Methanol, Grain, H/D Exchange, Protostars

Remerciements

J'aimerais remercier en premier mes deux directeurs de thèse Alexandre Faure et Eric Quirico, d'une part pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG) et d'autre part pour m'avoir confié ce sujet de thèse, aussi original que passionnant. J'ai adoré travailler avec eux et j'espère avoir été digne de leur confiance. Je souhaiterais également les remercier pour leur encadrement scientifique et leurs qualités humaines. Ils m'ont permis d'avancer, et de toujours croire en moi. Merci pour leur aide, leur soutien et pour le temps qu'ils ont su m'accorder malgré leur emploi du temps extrêmement chargé. J'ai fortement apprécié toutes nos discussions, scientifiques et autres bien moins sérieuses. J'ai adoré tous nos moments passés à l'extérieur du laboratoire : séminaires, restaurant et nos matchs de foot improvisés. Un grand et sincère merci à vous deux!!!!

A mes deux directeurs de thèses, je souhaite ajouter Olivier Brissaud. J'aimerais lui témoigner, toute ma gratitude, pour sa connaissance du spectromètre qu'il m'a transmise et pour l'aide qu'il m'a apportée. Il nous en aura fallu du courage pour rechercher et colmater des fuites, changer les moteurs, reprogrammer les contrôleurs, améliorer le dispositif, acheter les produits...et bien d'autres choses encore. Il s'est toujours rendu disponible lorsque j'en avais besoin. Sincèrement merci!!!

Je voudrais aussi remercier Claudine Kahane et Cecilia Ceccarelli pour leur aide qu'elles m'ont apportée tout d'abord dans l'écriture des proposals. Ce fut un vrai plaisir de passer des nuits d'observations en leur compagnie et merci à elles de m'avoir fait partager leur savoir. J'ai adoré travailler avec elles tant pour leur patience, leur gentillesse et leur enthousiasme. Je ne leur ai pas facilité la tâche et elle se souviendront probablement avec le sourire de réunions passées ensemble. Je leur dois de plus énormément pour l'écriture de mon second article. Je tiens à sincèrement vous témoigner toute ma reconnaissance et gratitude.

Je remercie également Etienne le Coarer pour m'avoir permis de mener à bien mes activités expérimentales en chassant les buggs inérant au programme de contrôle du spectromètre.

J'aimerais remercier Emmanuel Caux et Philippe Parent pour avoir jugé le contenu scientifique de cette thèse et pour leurs précieuses suggestions. Merci aussi à Claudine Kahane, Stéphanie Cazaux et Karine Demyk pour avoir accepté de participer au jury et pour s'être rendues disponibles.

Les calculs quantiques menés au cours de ce doctorat doivent beaucoup à Philip Peters et Alexandre Faure. Merci à vous deux!! Je vous remercie de m'avoir permis d'approcher ce domaine scientifique et d'avoir eu la patience de répondre à mes questions naïves.

Je voudrai également remercier mes amis thésards. Merci tout d'abord à toi mon pote indien Jean Yves!!! Nos discussions et ton soutien m'ont permis de progresser

dans mon travail. De plus, toutes nos fêtes arrosées, nos aventures partagées, nos parties de consoles, de foot, et de tennis...ont été un réel bonheur et je suis sincèrement content d'avoir passé ces trois années à tes côtés. Merci à toi aussi, mon ami ch'ti Vivi pour nos collaborations scientifiques, nos discussions et nos débats animés à l'heure de l'apéritif (les ch'ti ne sont jamais les derniers pour l'apéritif). Merci d'avoir participé aussi activement à mon second article!!! J'ai aimé travailler avec toi. Merci à mon ami thésard et breton, Jérem!!! J'ai apprécié nos soirées arrosées, nos concerts, nos sorties, nos parties de consoles et même nos matchs de foot (il faut le dire tu n'aurais pas pu faire une carrière de footballeur). Merci à mon collègue d'outre mer, Rémi!!! Nos parties de tennis après le travail ont été un réel plaisir et je veux bien admettre que tu as souvent été plus chanceux. Merci à mon ami barcelonnais Xavi pour nos soirées foots ou nos barbecues!!! Tu n'as peut être pas vu mais le barca n'est pas champion cette année. Merci à mes amis Gael et Yann pour nos parties de tennis, nos discussions dans la piscine et nos soirées sur Grenoble. Merci à tous les autres Nico, Thomas, Hélène, Stefano, Loic, Alex, Axel, Astrid, fabrice, illya... pour tous nos moments partagés!!! Merci aussi aux amis de tous les pays rencontrés au gré des conférences!!! Un merci tout particulier à phil!!! Merci à tous les stagiaires avec qui j'ai partagé mon bureau et à mes petites stagiaires manon, maellis, delphine, ma petite basque zurine et ma belle alix que je n'ai pas ménagé!!! Merci à vous, vous avez embellies mes journées!!!! Merci aussi à tous mes amis de Grenoble et de Haute Savoie : grenouille, marlène, jéromine, nico, alex le blanc, thibault, david, gaelle, jen, fab, haena, valentine, camille, maud, cyril, marco, jeff, loic, cha, aymeric, dam, freda, léa, sophie, maelle, annaëlle, cedric, aurélie...et à tous les autres que j'oublie de citer et qui ont été présent dans ma vie de thésard.

Enfin je remercierais ma famille pour leur soutien inconditionnel quelque soit les moments, et qui ont su me pousser lorsque je devais me mobiliser. Un grand merci du fond du coeur, tout particulier à ma maman!!! Sincèrement merci d'avoir toujours été là pour moi et d'avoir eu le courage de corriger les fautes d'orthographe de ce mémoire. Je sais que c'est grâce à toi si j'en suis là aujourd'hui.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	De la formation des étoiles aux molécules complexes organiques . . .	1
1.1.1	Le milieu interstellaire	1
1.1.2	Les nuages moléculaires	2
1.1.3	Le scénario physique de formation des étoiles	4
1.1.4	Formation des molécules	8
1.1.4.1	La chimie en phase gazeuse	8
1.1.4.2	La chimie sur les grains	10
1.1.5	La formation du méthanol	17
1.1.5.1	Observation	17
1.1.5.2	Du modèle en phase gaz...	17
1.1.5.3	...au modèle sur les grains	19
1.2	Deutération et fractionnement du méthanol	20
1.2.1	Les processus physico-chimique	21
1.2.1.1	Energies de point-zéro	21
1.2.1.2	Mécanisme de deutération en phase gaz	22
1.2.1.3	Mécanisme de deutération sur les grains	24
1.2.2	Du MIS aux comètes, une deutération spectaculaire	25
1.2.2.1	La super-deutération dans le MIS : des molécules multiplement deutérées	27
1.2.2.2	Bilan des observations	27
1.2.3	Le méthanol : exemple d'une deutération sélective	29
1.2.3.1	CH ₂ DOH VS CH ₃ OD	30
1.2.3.2	Les mécanismes existants	32
1.3	Objectif	35
2	Spectroscopie Infrarouge et Système expérimental	37
2.1	Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . .	37
2.2	L'ensemble cryogénique ultravide.	41
2.2.1	Le cryostat et son enceinte	41
2.2.2	Régulation de la température	43
2.3	Préparation des solutions	44
2.3.1	La ligne de mélange	44
2.3.2	Les solutions étudiées	45
2.3.3	Méthode de purification	46
2.4	Dispositif de croissance de couches minces	47
2.4.1	Dispositif expérimental	47
2.4.2	Croissance et étude des films de glace	48
2.5	Saisie des spectres	53
2.5.1	Le spectromètre	53
2.5.1.1	Les spectres	54

3	Etude expérimentale : $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$	59
3.1	Méthodes	60
3.1.1	Traitement spectral	60
3.1.2	Des traceurs spectraux pour la cristallisation et les échanges .	61
3.1.2.1	Contrôle spectral de la cristallisation	61
3.1.2.2	Contrôle spectral de l'échange	63
3.1.3	Traitement cinétique	65
3.1.3.1	Traitement cinétique du premier ordre des échanges	65
3.1.3.2	Traitement cinétique de la cristallisation	70
3.1.3.3	Temps caractéristique et énergie d'activation de la cristallisation et des échanges H/D	72
3.2	Résultats	73
3.2.1	Présentations des expériences	73
3.2.2	Glace de CD_3OD pure	74
3.2.3	Glace de CD_3ND_2 pure	77
3.2.4	Cristallisation de la glace H_2O	77
3.2.4.1	La glace d'eau	78
3.2.4.2	Sensibilité des modes vibrationnels de la glace d'eau aux changements de phase de la glace d'eau	79
3.2.5	Echanges H/D dans des mélanges de glaces $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$	85
3.2.5.1	État de l'art sur les échanges isotopiques dans les glaces au moment des expériences	85
3.2.5.2	Mise en évidence d'échanges isotopiques H/D dans des mélanges de glace $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$	86
3.2.5.3	Cinétique des échanges H/D dans le mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$	96
3.2.6	Cinétique de Cristallisation du mélange $\text{CD}_3\text{OD} : \text{H}_2\text{O}$	102
3.2.7	Échange et Cristallisation dans le mélange de glace $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$	107
3.3	Discussion	109
3.3.1	Manifestations spectrales du Transfert H/D dans des mélanges de glaces $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$	109
3.3.1.1	Des molécules spatialement liées	109
3.3.1.2	État d'agrégation	111
3.3.1.3	Sources de mobilité protonique	112
3.3.1.4	Transfert H/D et Cristallisation : le mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$	112
3.3.2	Cinétique des échanges isotopiques et de la cristallisation en phase solide	115
3.3.2.1	Les limites de la cinétique en phase solide	115
3.3.2.2	Transfert H/D, mécanismes associés et énergies d'ac- tivation	116
3.3.2.3	Calcul quantique de la réaction d'échange entre H_2O et CD_3OD	117
3.3.2.4	État d'avancement et énergie d'activation de la cris- tallisation	122
3.3.2.5	Cristallisation, moteur du transfert H/D	123
3.3.2.6	Bilan de la cinétique des échanges H/D dans les glaces	126
3.3.3	Implications astrophysiques	127

4	Deutération du méthanol des étoiles de faible masse aux étoiles massives	131
4.1	Introduction	131
4.2	Les observations	133
4.2.1	les gammes de fréquences sélectionnées	133
4.2.1.1	Le choix des sources	134
4.2.1.2	Temps d'observation demandé	136
4.2.1.3	Aspect technique des observations	136
4.2.2	Détection des isotopologues deutérés et principal du Méthanol	137
4.3	Détermination des densités de colonne et du fractionnement	138
4.3.1	Spectroscopie du méthanol	138
4.3.1.1	Fonctions de partition de CH_3OH et CH_3OD	141
4.3.1.2	Fonction de partition de CH_2DOH	143
4.3.2	Principe du diagramme rotationnel	143
4.3.3	Diagramme rotationnel de CH_3OH	146
4.3.4	Méthodes de détermination du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$	146
4.4	Discussion	148
4.4.1	Résultats	148
4.5	Fractionnement du méthanol, étoiles et échanges H/D	151
4.5.1	Deutération sélective du méthanol dans les étoiles de faibles masses et de masses intermédiaires.	151
4.5.2	L'énigme du fractionnement du méthanol dans les étoiles massives	152
4.5.3	Une deutération sélective généralisée à d'autres molécules interstellaires	153
5	Conclusion et Perspectives	157
5.1	Synthèse des résultats	157
5.1.1	Les échanges H/D	158
5.1.2	Deutération sélective du méthanol en fonction de la masse des protoétoiles	159
5.2	Perspectives	159
5.2.1	Perspectives expérimentales	159
5.2.2	Perspectives observationnelles	160
5.2.3	Perspectives théoriques	161
A	AnnexeA	163
A.1	Le code de chimie <i>Astrochem</i>	163
A.2	La formation de H_2	163
A.3	Abondance du méthanol par <i>astrochem</i>	166
A.3.1	En phase gaz	166
A.3.2	Sur le grain	166
B	AnnexeB	169
B.1	Deutération du MIS au Comètes	169

C	Annexe C : La glace d'eau et les échanges H/D	173
C.1	La liaison hydrogène et sa dynamique	174
C.1.1	La liaison hydrogène	174
C.1.2	Diffusion des protons	175
C.2	La physique et chimie de la glace	177
C.2.1	Solide cristallin et solide amorphe	177
C.2.2	Formation des états amorphes et vitreux et Transition Vitreuse	177
C.2.3	La glace d'eau	178
C.2.4	Mobilité moléculaire, protonique dans la glace	182
C.2.5	Réactions acido-basiques	185
	Bibliographie	188
	Bibliographie	189

Introduction

Sommaire

1.1	De la formation des étoiles aux molécules complexes organiques	1
1.1.1	Le milieu interstellaire	1
1.1.2	Les nuages moléculaires	2
1.1.3	Le scénario physique de formation des étoiles	4
1.1.4	Formation des molécules	8
1.1.4.1	La chimie en phase gazeuse	8
1.1.4.2	La chimie sur les grains	10
1.1.5	La formation du méthanol	17
1.1.5.1	Observation	17
1.1.5.2	Du modèle en phase gaz...	17
1.1.5.3	...au modèle sur les grains	19
1.2	Deutération et fractionnement du méthanol	20
1.2.1	Les processus physico-chimique	21
1.2.1.1	Energies de point-zéro	21
1.2.1.2	Mécanisme de deutération en phase gaz	22
1.2.1.3	Mécanisme de deutération sur les grains	24
1.2.2	Du MIS aux comètes, une deutération spectaculaire	25
1.2.2.1	La super-deutération dans le MIS : des molécules multiplement deutérées	27
1.2.2.2	Bilan des observations	27
1.2.3	Le méthanol : exemple d'une deutération sélective	29
1.2.3.1	CH ₂ DOH VS CH ₃ OD	30
1.2.3.2	Les mécanismes existants	32
1.3	Objectif	35

1.1 De la formation des étoiles aux molécules complexes organiques

1.1.1 Le milieu interstellaire

Autrefois les astronomes étaient convaincus que toute la matière de l'univers était condensée dans les astres, et que de fait l'espace interstellaire était complètement vide. L'espace entre les étoiles, ou milieu interstellaire, n'est cependant pas vide mais rempli de gaz et de poussières. Près d'une étoile, ce gaz est sous forme d'atomes ionisés. Toute molécule qui s'y forme est immédiatement détruite par les

photons ultraviolets émis par l'étoile. Nous appelons ces régions les nébuleuses ionisées.

Le volume occupé par les étoiles ne constituent qu'une très faible partie cependant de la totalité de l'espace. En considérant que la taille de notre système solaire est le volume rempli par le soleil et ses planètes, typiquement $\sim 235 \text{ AU}^1$ de diamètre, seul 3×10^{-10} (Amiaud, 2006) du volume de notre galaxie (la Voie Lactée) est occupé par les étoiles (Amiaud, 2006). Le volume restant est l'espace entre les étoiles autrement dit le milieu interstellaire (MIS).

Le milieu interstellaire se compose de matière diluée, neutre ou ionisée et de grains de poussière. Le MIS local de la Galaxie est composé en masse de 70% d'hydrogène, 28% d'hélium et environ 2% d'éléments lourds parmi lesquels O, C, N, Mg, Si et Fe sont les plus abondants. Ces éléments lourds constituent partiellement les poussières qui représentent environ 1% de la masse totale. Le rayonnement stellaire, les rayons cosmiques, la turbulence et le champ magnétique sont les sources d'énergie qui maintiennent, à travers des processus physico-chimiques couplant photons, gaz et grains de poussière, la pression du gaz et la coexistence de différentes phases dans le MIS. Les propriétés physiques de ces différentes phases sont schématiquement résumées dans la table 1.1. Elles sont présentées brièvement ici, depuis la phase la plus chaude et la plus diluée vers la phase la plus froide et la plus dense (Tielens, 2005).

TABLE 1.1 – Propriétés physiques des différentes phases dans le MIS (Tielens, 2005).

Phase	Milieu	Densité (cm^{-3})	T(K)	Masse (10^9 M_\odot)
Ionisée	coronal	10^{-3}	10^6	-
	diffus	0.1	8000	1
Neutre	chaud	0.5	8000	2.8
	froid	50	80	2.2
Moléculaire		10^2 - 10^6	10-100	1.3

1.1.2 Les nuages moléculaires

Lorsque la densité du gaz est suffisante (de l'ordre de dix milles particules par cm^3 , contre moins d'une particule par cm^3 en moyenne ailleurs dans le disque de notre galaxie), la matière est protégée du champ de rayonnement UV des étoiles et des molécules peuvent se former. Ces régions forment les nuages moléculaires (Fig. 1.1).

Leur effondrement gravitationnel en fait le berceau de la formation d'étoiles et de planètes. Les conditions physiques de ces nuages moléculaires sont énumérées dans la table 1.2 (Watanabe & Kouchi, 2008). Ces nuages sont essentiellement composés par la molécule H_2 , l'hydrogène constituant 90% des atomes de l'Univers. Ils sont également constitués de 9% d'hélium et de 1% d'éléments rares et de poussières. Les grains de poussière, malgré leur petite taille ($0.1 \mu\text{m}$ de diamètre en moyenne),

1. 1 AU=149 598 000 km



FIGURE 1.1 – La nébuleuse de la tête de cheval, située à 1400 années-lumière. La nébuleuse rougeâtre est une région de gaz ionisé assez chaude à quelques milliers de kelvins. Elle est peu dense, avec moins d'un atome par cm^3 , appelée IC 434. La zone sombre est un nuage de poussière appelé Barnard 33. Cette image provient du site <http://www.eso.org/public/news/eso0202/>. Elle est obtenue à partir d'observations réalisées depuis le VLT (Very Large Telescope) au Chili.

assurent le rôle d'écran et protègent du rayonnement externe imposé par les étoiles avoisinantes. Il y règne des conditions de basses pressions et basses températures typiquement de l'ordre de 10^{-13} Pa et entre 10 K et 100 K. La taille de ces nuages peut être gigantesque, plusieurs parsecs (pc^2). Une formidable force agit sur ce vaste nuage de gaz : la gravitation. Chaque morceau de la nébuleuse primordiale attire tous les autres et est attiré par eux. Inexorablement, la gravitation rassemble et concentre le gaz froid. Les nuages moléculaires sont en effet des structures autogravitantes dont la forme est surtout déterminée par la gravité plutôt que par l'équilibre de pression avec les autres phases. En outre ils sont surtout visibles grâce à la transition de CO J=1-0 à 2,6 mm. Ils présentent une large gamme de densités (10^2 - 10^6 cm^{-3}) qui témoignent de sous-structures. Les nuages moléculaires géants ($\sim 100 \text{ pc}$) d'environ $10^9 M_\odot$ ³ peuvent être localement plus denses et se structurer en sous nuages moléculaires de $\sim 40 \text{ pc}$. Au cœur de ces nuages une chimie complexe donne naissance à toutes sortes de molécules. En effet, depuis la détection de CH dans les années 1930, plus de 140 espèces moléculaires incluant ions et molécules organiques complexes ont été découvertes par des observations spatiales et au sol dans tous les domaines de longueur d'onde : UV, visible, infrarouge, radio. L'évolution des nuages interstellaires est intimement liée aux molécules qui les composent. Malgré des fréquences de collisions entre atomes et/ou molécules rares à l'échelle du laboratoire, une importante évolution de la chimie dans ces nuages se produit, sur des temps compris entre 10^6 - 10^7 ans. Par ailleurs, puisque la température dans ces régions est particulièrement basse, il est largement admis que les molécules sont synthétisées principalement via des réactions ion-molécule sans barrière, dans la phase gazeuse (Herbst & Murdin, 2000).

TABLE 1.2 – Paramètres physiques typiques des nuages moléculaires.

Taille (pc)	Densité (cm^{-3})	T (K)	photons UV ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	Temps de vie (ans)	Densité de poussières $n_H \text{ cm}^{-3}$
10-100	10^2 - 10^6	10-100	$> 10^3$	10^6	10^{-12}

1.1.3 Le scénario physique de formation des étoiles

Il peut néanmoins paraître très surprenant que des ensembles tels que les nuages moléculaires puissent exister. La force de gravité devrait en effet les faire s'effondrer sur eux-mêmes. En pratique, plusieurs processus interviennent et assurent une relative stabilité. Premièrement, les étoiles proches réchauffent le gaz des nuages, induisant une agitation des molécules. Cette agitation donne naissance à une force de pression interne qui peut résister à l'effondrement. D'autre part, le nuage possède un mouvement de rotation sur lui-même. Les molécules de gaz sont de fait soumises à une force centrifuge. Cette force prohibe leur chute vers le centre du nuage. In fine, le champ magnétique interstellaire assure également l'équilibre du nuage.

2. 1 pc représentant 3.10^{16} m

3. M_\odot représente la masse solaire et correspond à une masse de 1.9891×10^{30} Kg.

Cet équilibre est néanmoins précaire et certains facteurs peuvent déclencher un effondrement gravitationnel du nuage :

- en premier lieu, le passage du nuage dans une zone de haute densité de matière. Notre Galaxie ne possède pas une répartition de matière uniforme et certaines zones sont plus denses que d'autres. Lors du passage d'un nuage moléculaire dans l'une de ces zones, il subit une force de compression qui peut rompre son équilibre originel.
- en second lieu, l'explosion d'une supernova. Cet événement engendre une formidable onde de choc qui comprime violemment les régions qu'elle traverse. En outre, ce scénario est retenu pour expliquer la formation du Soleil.

Une fois la stabilité rompue, le cœur dense du nuage commence à se contracter jusqu'à ce que le champ magnétique ne puisse plus le soutenir face à la gravité (Shu, 1977). Au fur et à mesure de la compression, la densité s'accroît et une fragmentation du nuage en effondrement s'opère ; elle subdivise le nuage en blocs gazeux plus petits et plus denses, qui se condensent (Yun & Clemens, 1990). En outre, les poussières et certaines molécules environnantes comportant des atomes lourds (e.g. CO, H₂O) permettent la dissipation de l'énergie thermique.

Néanmoins, les blocs gazeux atteignent progressivement une densité suffisante pour devenir opaques. Le surplus d'énergie n'est plus libéré. Par conséquent, la température du nuage, qui demeurerait stable jusque là, s'élève. D'autant plus qu'en se contractant, la nébuleuse se met à tourner sur elle-même de plus en plus vite induisant également le réchauffement du gaz. Cette rotation accélérée est liée à la conservation du moment cinétique \vec{L} :

$$\vec{L} = m \times r \times \vec{v} \quad (1.1)$$

m et \vec{v} représentant respectivement la masse et la vitesse angulaire du corps en orbite, r correspondant au rayon de l'orbite.

Le moment cinétique est une grandeur proportionnelle à la vitesse angulaire de l'objet en orbite et qui dépend de sa distribution de masse autour de l'axe de rotation (plus la masse est excentrée, plus le moment cinétique est élevé). En accord avec les lois de conservation de l'énergie, le moment angulaire de tout corps en orbite doit rester constant en tout point de l'orbite. Puisque le moment cinétique reste constant, le rapprochement de la masse de l'axe de rotation, est compensé par une augmentation de la vitesse angulaire.

Cela étant, à l'arrêt de la fragmentation, chaque petit nuage de gaz ou embryon d'étoile est devenu ce que les astronomes appellent une "protoétoile".

En continuant à se condenser sous l'effet de la gravitation, la matière tourbillonne autour de l'étoile à des vitesses de plus en plus élevées, prenant l'allure d'un disque transitoire énorme et épais - le disque d'accrétion - dans le plan équatorial de la condensation centrale : c'est le disque d'accrétion où peuvent se former des planètes. A ce stade, la protoétoile est donc entourée d'un disque circumstellaire. Comme la température et la densité augmentent considérablement dans les régions centrales, la période de contraction est accompagnée de phases d'instabilité, appelées phases T Tauri, durant lesquelles une partie du gaz est rejetée sous la forme de jet de

matière. Cet ouragan voyage alors à des vitesses supersoniques et entre en collision avec la matière environnante. Les jets "nettoient" progressivement l'environnement de la protoétoile et provoque une onde de choc capable de générer par ailleurs l'effondrement des nuages voisins. Le processus dure environ 10^4 - 10^5 ans. Les jets cessent lorsque la matière du disque est épuisée.

La figure 1.2 décrit l'ensemble des étapes conduisant à la formation d'une étoile.

Par ailleurs, la naissance des étoiles de masse solaire ou de plus faible masse peut être divisée en quatre phases ou classes observationnelles définies par les propriétés du spectre de ces objets :

- Au début de leur formation, durant la phase initiale d'accrétion, les protoétoiles sont enfouies dans leur enveloppe (environnement de gaz et de poussières). En se condensant sous l'effet de la gravitation, le gaz des protoétoiles va se réchauffer. Lorsqu'il est assez chaud, il produit une émission de radiation dans les domaines des micro-ondes puis dans l'infra-rouge. A la température de 2000 à 3000 K, il pourra rayonner dans le rouge. Cependant cette lumière est bloquée par le nuage de poussière environnant. Ces étoiles en formation nous sont de fait invisibles de manière directe. En revanche elles peuvent être observées dans le domaine des ondes radio et des rayons X, domaine pour lequel le rayonnement est capable de pénétrer l'enveloppe. **A ce stade, les étoiles sont âgées d'environ 10 000 ans : les astronomes parlent d'étoiles de classe 0.**
- Par la suite, la contraction du gaz continue. La température du gaz s'élève à mesure. L'enveloppe s'amincit et un disque d'accrétion épais se forme (cf Fig. 1.2). **L'étoile présentant de telles caractéristiques est alors âgée d'environ 100 000 ans : les astronomes parlent d'une étoile de classe 1.**
- Finalement le gaz devient opaque. L'amincissement de l'enveloppe continue jusqu'à sa disparition complète et la température de la protoétoile atteint alors plusieurs milliers de kelvins. L'étoile se met à briller dans le domaine du visible. **L'âge de l'étoile est alors estimé autour de 1 000 000 ans. Elle est dite de classe 2.** Un disque d'accrétion optiquement épais est visible autour de la protoétoile. Les rayonnements dans le domaine de l'infrarouge (provenant du disque d'accrétion) et du visible (émanant de l'étoile) libérés au cours de la disparition de l'enveloppe permettent en particulier sa détection. Ces rayonnements caractérisent les étoiles de classe 1 et 2.
- Lorsque le disque d'accrétion s'amenuise (optiquement mince) et qu'il s'y forme des planètes, cet excès infrarouge diminue. **L'étoile est alors âgée de 10 000 000 ans. Elle est dite de classe 3.** Par ailleurs, au coeur de l'astre, la densité et la température augmentent jusqu'à atteindre quelques 10 millions de degrés. Des réactions nucléaires de fusion de l'hydrogène se déclenchent. Une énorme quantité d'énergie est alors produite donnant naissance à une forte pression interne. Cette force s'oppose à la force de gravité et stabilise l'étoile. La contraction s'arrête.

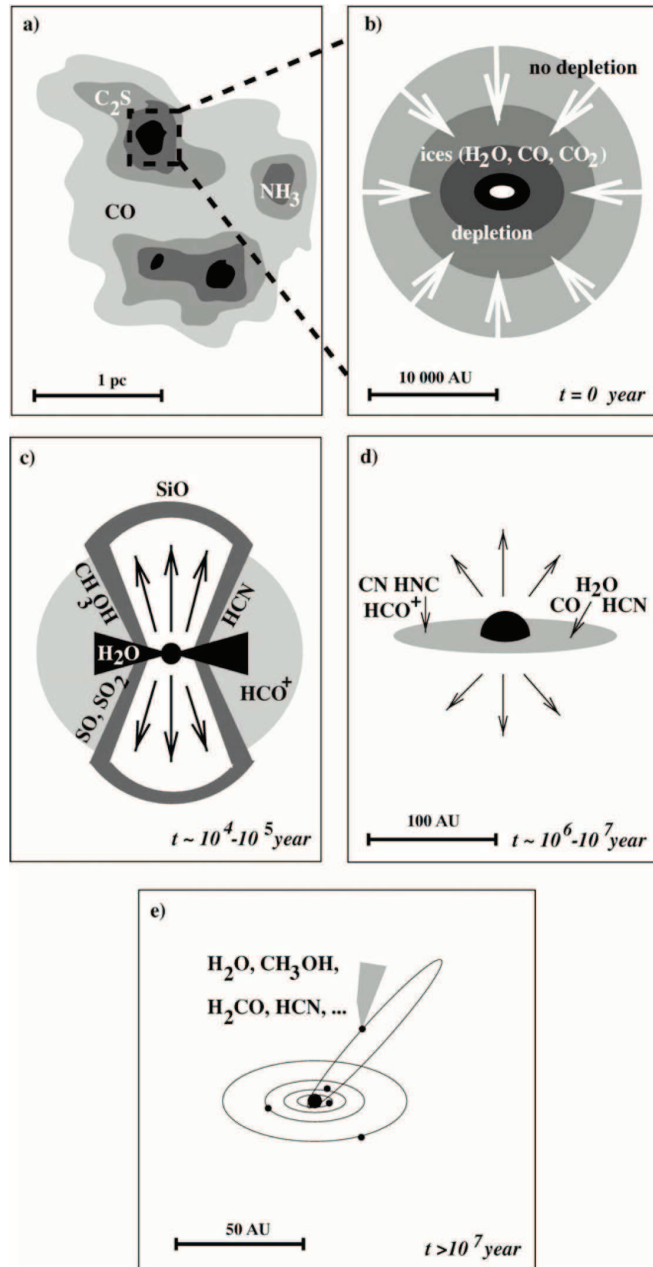


FIGURE 1.2 – Vue schématique de la formation d’une étoile de faible masse. (a) Des coeurs denses se contractent jusqu’à ce que (b) la pression magnétique ne soit plus en mesure de les soutenir et que l’effondrement gravitationnel commence ($t=0$). (c) Pendant $10^4 - 10^5$ ans a lieu une phase d’accrétion de matière sur l’objet central (protoétoile) très enfoui, depuis le disque d’accrétion. De puissants jets supersoniques nettoient l’enveloppe. (d) Les jets n’épargnent que la jeune étoile T-Tauri ainsi que le résidu du disque protoplanétaire, qui conduira à la formation d’un système planétaire (e). [Figure de M.R. Hogerheijde dans [van Dishoeck & Blake \(1998\)](#)]

1.1.4 Formation des molécules

Au cours de la naissance des étoiles, une chimie riche s'opère et évolue. Des molécules sont en effet synthétisées directement dans les nuages moléculaires. A basse température en phase gazeuse, la chimie dans les nuages est d'abord dominée par des réactions ion-molécule et neutre-neutre (surtout entre radicaux libres). Pendant la phase de contraction du nuage, la densité augmente à tel point que la plupart des constituants gazeux se condensent sur les grains jusqu'à former un manteau glacé. Ce phénomène est appelé **déplétion**. La molécule de CO est par ailleurs la première à dépléter. A la surface de ce manteau, des réactions peuvent également se produire. Les nouvelles espèces moléculaires ainsi synthétisées sont ensuite libérées dans la phase gazeuse lors de la sublimation des glaces par le chauffage de la protoétoile nouvellement formée. Une chimie à haute température (~ 100 K) peut alors se produire dans cette phase gazeuse.

1.1.4.1 La chimie en phase gazeuse

Dans ces nuages, les conditions physiques sont extrêmes, basses pressions et basses températures, et de fait très peu propices à une chimie rapide. Considérons par exemple une espèce A présente dans cet amas de gaz et de poussières. Si nous supposons un taux de collisions k_{coll} de $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et une densité de gaz de 10^4 cm^{-3} , la fréquence de collision entre A et H_2 est par conséquent de $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, soit environ une collision toutes les deux semaines (Herbst & Murdin, 2000). La vitesse moyenne d'un atome H dans le gaz est définie par :

$$\langle v(\text{H}) \rangle = \sqrt{\frac{8 \times k_B \times T}{\pi \times m_{\text{H}}}} \quad (1.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann et m_{H} la masse d'un atome H.

En supposant une température du gaz de 10 K, on obtient pour H_2 une vitesse $\langle v \rangle$ d'environ $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. En présumant alors une vitesse de $10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ pour une espèce A quelconque, le libre parcours moyen de A dans le nuage, $l = v \times t$, est de l'ordre de 10^{10} cm soit environ 10^{-8} pc . Qui plus est ces collisions ne sont pas nécessairement réactives.

Il est de plus largement admis que les constantes de vitesse des réactions chimiques obéissent généralement à la loi d'Arrhenius (Eq. 1.3) :

$$k = A(T) \times \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

où $A(T)$ est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation.

A basse température, il sera exclu par conséquent toutes les réactions possédant une barrière d'activation, puisque qu'aux températures typiques des nuages moléculaires (~ 10 K) $E_a \gg k_B T$. En conséquence, toutes les réactions avec des barrières de potentiel sont complètement gelées.

Malgré tout, il existe dans ces régions gazeuses une chimie active et riche. D'une part, la durée de vie des nuages moléculaires s'étend sur des périodes allant de 10^6 - 10^7 ans et de fait les intervalles de temps entre les collisions, certes importants pour des standards terrestres, deviennent relativement courts sur ces périodes. D'autre

part, de nombreuses réactions exothermiques sans barrières de potentiel peuvent s'y produire et gouvernent tout particulièrement la chimie dans ces nuages. On distingue dans ces environnements plusieurs types de réactions (Herbst & Murdin, 2000) :

- **Les réactions ion-molécule**

Ce sont les réactions les plus représentatives de la phase gazeuse impliquant des ions positives (B^+) et des molécules neutres (A) :



Elles se produisent à basse température lorsqu'elles sont exothermiques. L'expression de la constante de vitesse, totalement indépendante de la température, est dérivée de l'équation de Langevin (Eq. 1.5) dans l'hypothèse où A ne possède pas de dipôle permanent (Herbst & Murdin, 2000) :

$$k_{ion/mol} = 2\pi e \left[\frac{\alpha}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

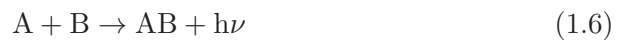
où e est le charge, α est la polarisabilité, μ est la masse réduite. En pratique, un dipôle électrique transitoire est engendré lorsqu'un ion s'approche d'une molécule neutre. Ce dipôle induit une force attractive piégeant l'ion. Aucune barrière d'activation n'empêche l'approche de l'ion. Une valeur typique de la constante $k_{ion/mol}$ souvent utilisée est $10^{-9} \text{ cm}^3.s^{-1}$. L'équation de Langevin (Eq. 1.5) a par ailleurs été démontrée expérimentalement (expériences conduites à basse température (10 K)).

- **les réactions neutre-neutre**

Ces réactions sont fondamentales à des températures élevées, autrement dit dans les régions de photodissociation et des cœurs chauds. Dans les régions froides, elles ont lieu entre radicaux libres (molécules qui possèdent des électrons non appariés) lorsque ces dernières sont sans barrières d'activation. Les constantes de vitesse associées à ces réactions sont 10 à 100 fois plus faibles que celles se produisant entre ions et molécules.

- **l'association radiative**

C'est une réaction de combinaison directe de deux partenaires, avec désexcitation de la molécule formée, par émission d'un photon :



La molécule excitée doit nécessairement posséder des transitions permises avec le niveau fondamental, afin de se débarrasser de son surplus d'énergie par émission d'un photon. Pour la molécule H_2 qui n'a pas de dipôle, le mécanisme d'association radiative est inefficace. Lorsque deux hydrogènes dans leurs états fondamentaux s'associent, l'espèce H_2 est formée dans un état dit répulsif. La transition entre cet état et un état lié de plus faible énergie n'est pas permise, induisant la dissociation immédiate du dihydrogène (Morisset, 2004).

- **recombinaison dissociative** Les molécules neutres sont souvent produites par recombinaison dissociative d'un ion moléculaire (AB^+) avec un électron :



Elles sont rapides à basse température.

- **Photodissociation et photoionisation** C'est le mécanisme principal de destruction des molécules dans les parties externes des nuages moléculaires soumises au rayonnement ultraviolet :



Depuis plusieurs années, les réactions en phase gaz sont modélisées à l'aide de codes de chimie numérique. L'approche standard dans l'exploration de la chimie évoluée de ces régions gazeuses consiste en la résolution d'équations différentielles de vitesses, à partir d'un réseau chimique qui est par exemple mis à jour régulièrement par l'Université de l'Etat d'Ohio (OSU) ([http : //www.physics.ohio – state.edu/ eric/research – files/osu – 09 – 2010 – ht](http://www.physics.ohio-state.edu/eric/research-files/osu-09-2010-ht)). Ces modèles sont parvenus par ailleurs à expliquer l'évolution de la plupart des molécules interstellaires (Herbst & Murdin, 2000).

1.1.4.2 La chimie sur les grains

Cependant il a été reconnu très vite que les abondances de quelques espèces, incluant H₂, ne peuvent être expliquées uniquement par une formation en phase gaz. Les réactions en phase gazeuse sont en effet particulièrement inefficaces et les modèles basés sur ces réactions échouent pour reproduire entre autre les abondances observées de ces molécules (H₂, CH₃OH, ...).

A. La molécule H₂

La molécule H₂ en phase gaz se forme entre autre par l'association radiative entre H et un électron suivi d'une réaction entre l'ion H⁺ et H (e.g. McDowell, 1961; Gould & Salpeter, 1963) :



Dans ce cas précis néanmoins, l'association est une étape limitante et rend cette réaction peu efficace. Les autres processus proposés, pour la synthèse de cette molécule en phase gaz, demeurent rares ou peu probables dans le milieu interstellaire (Jenkins & Peimbert, 1997). La communauté scientifique comprend alors très vite avec la molécule H₂ que les grains de poussières doivent jouer un rôle majeur dans la formation de certaines molécules (e.g. McDowell, 1961; Gould & Salpeter, 1963; Hollenbach & Salpeter, 1970, 1971; Goodman, 1978).

Par la suite de nombreuses études expérimentales sur la formation de H₂ ont été réalisées, en faisant varier par exemple la taille, la composition du grain (Biham *et al.*, 1998). Des modèles exploitent ce thème et se confrontent alors aux expériences (Cazaux & Tielens, 2004). L'efficacité de collage de H sur différentes surfaces de grains amorphes ou non et les mécanismes de formation de H₂ (effet tunnel et diffusion thermique) sont étudiés (Watanabe & Kouchi, 2008).

Si l'importance des surfaces a très tôt été acceptée pour la molécule H₂, leur rôle dans l'évolution chimique d'autres espèces fut établi plus tardivement, dans les années 1980, lorsqu'en particulier les progrès astronomiques ont permis la détection

de molécules sur les grains cosmiques.

B. Grains et composition des manteaux de glaces

Les grains de poussière sont par ailleurs étudiés par le biais de leurs propriétés optiques mais des informations peuvent aussi être obtenues par l'analyse de matériaux extraterrestres comme les météorites ou les poussières cométaires (Draine, 2003).

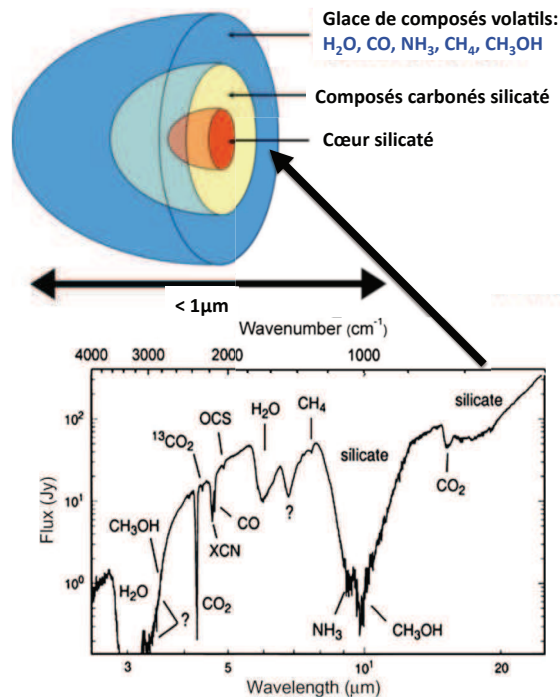


FIGURE 1.3 – En haut - schéma d'un grain de poussière du noyau au manteau glacé. En bas - spectre d'absorption infrarouge de glaces vers le nuage moléculaire W33A, extrait de Gibb *et al.* (2000). A l'exception des silicates qui proviennent du coeur du grain, de nombreuses signatures de molécules telles que H₂O, CO₂, CH₃OH... sont observées dans les manteaux de glaces.

Différents effets attestent de leur présence :

- effet sur le rayonnement visible avec les bandes d'absorption et d'émission dans l'IR, le visible et l'UV (Draine, 2003).
- la déplétion c'est-à-dire un défaut d'abondance de certains éléments dans la phase gazeuse qui révèle une condensation vers la phase solide.

On peut distinguer quatre types de composants (Fig. 1.3) :

- Le carbone aromatique hydrogéné
- Le carbone amorphe hydrogéné
- Les silicates et les oxydes métalliques

- Les glaces : elles sont présentes sous forme de manteaux sur les grains carbonés ou silicatés dans les régions denses et froides. Elles sont composées d'espèces moléculaires qui se condensent et/ou se forment sur les grains (H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , CH_3OH , NH_3 ...) dans le MIS (Tab. 1.3, *Gibb et al.* (2004)). De nombreuses bandes d'absorption, dans le domaine infrarouge, caractéristiques de molécules incorporées dans des glaces, attestent de leur présence sous forme généralement amorphe, comme par exemple les spectres observés par le satellite infrarouge ISO de la protoétoile W33A (Fig. 1.3, Tab. 1.3) (e.g. *Gibb et al.*, 2000, 2004).

TABLE 1.3 – Principaux composants du manteau de glaces des grains cosmiques observés vers différents nuages moléculaires (*Gibb et al.*, 2004). A noter que W33A, NGC7538/IRS9, Elias29 et Elias16 sont les noms des nuages moléculaires.

Molécules	W33A	NGC7538/IRS9	Elias29	Elias16
H_2O	100	100	100	100
CO	8.1	17	5.0	25
CO_2	13.2	23	19.7	24
H_2CO	3.1	2.2	-	-
CH_3OH	17	4.3	<15.6	<2.9
CH_4	1.5	1.5	<1.6	-
NH_3	15	15	<7.3	<10

Dans les glaces interstellaires, la molécule H_2O est très largement majoritaire. Excepté CO , toutes les espèces incluant H_2O et présentes sur la figure 1.3 exigent de considérer des réactions à la surface des grains. En effet les simples modèles de chimie en phase gaz ne parviennent pas à reproduire les abondances observées.

Par ailleurs, ces grains de poussières ont un cycle de vie lié au cycle stellaire. Les grains nus sont formés dans les atmosphères d'étoiles évoluées en expansion. Les astronomes y détectent alors les différents composants sous des formes cristallines (*Molster et al.*, 1999), comme de l'olivine et du pyroxène (silicates riches en Mg), et même du diamant. Ces matériaux évoluent au cours de leur séjour dans le MIS par différents processus : photolyse, sputtering (éjection d'atomes), coagulation, amorphisation... sous l'effet des chocs (explosions de supernovae), des collisions (turbulence), du rayonnement cosmique et des photons UV. Il en résulte d'une part une prédominance des phases amorphes. Le profil de la bande observée dans ces glaces à $3\text{ }\mu\text{m}$ et caractéristique du mode vibrationnel d'étirement OH de l'eau, est en effet parfaitement reproduite par celle d'une glace amorphe d'eau (ASW, cf Annexe C), formée à partir d'un dépôt de vapeurs à très basses températures, en laboratoire (Fig. 1.4).

D'autre part, ces processus induisent une distribution de tailles des grains de poussières typiquement de 5 nm à $0,5\text{ }\mu\text{m}$ (*Draine*, 2003), dont les plus gros, formés par agglomération, sont de nature poreuse ou fractale (*Jones*, 2001). Comme déjà souligné en amont, les grains sont fortement impliqués dans la dynamique du milieu, en faisant écran à la lumière et en chauffant le milieu par effet photoélectrique.

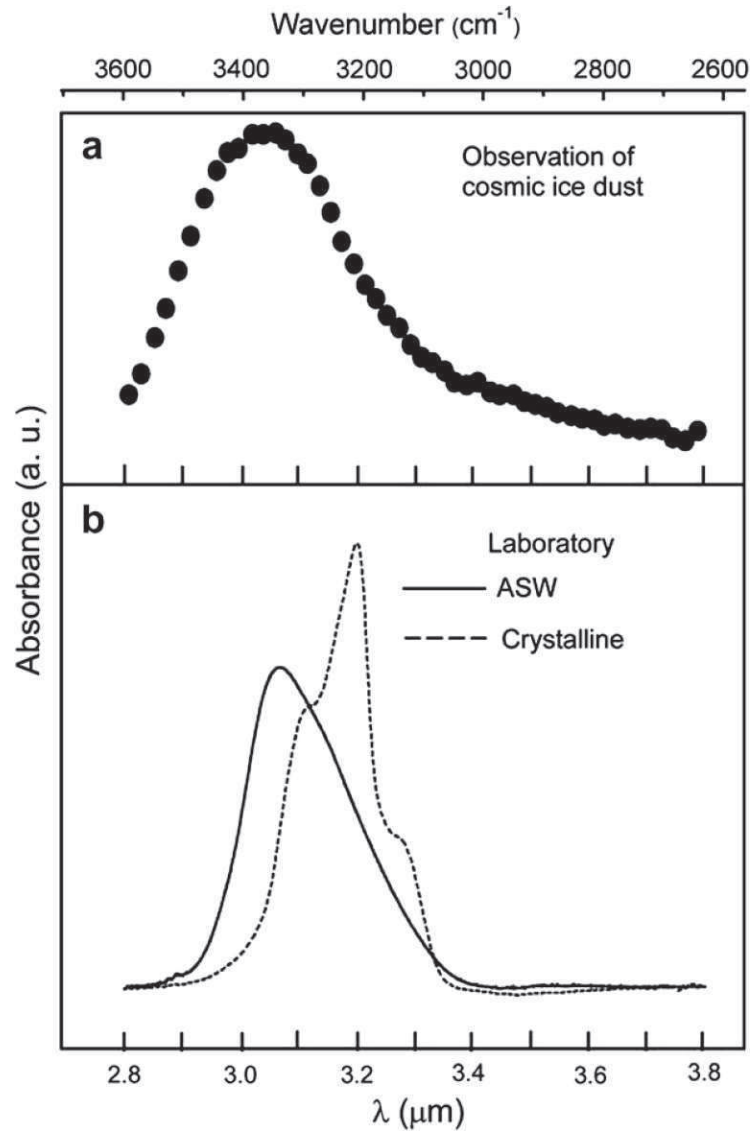


FIGURE 1.4 – Mode d'étirement OH de l'eau dans des spectres infrarouges. (a) Observation vers des nuages moléculaires, Elias 16, extraite de Schmitt *et al.* (1989). (b) Les traits continus et en pointillé sont des spectres obtenus expérimentalement respectivement à partir d'une glace amorphe d'eau (ASW, cf Annexe C) et d'une glace polycristalline. La forme de la bande OH observée dans le MIS est bien reproduite par le spectre d'une glace amorphe d'eau.

C. Les mécanismes sur les grains

Comme évoqué précédemment, ces grains sont des catalyseurs pour des réactions chimiques et en particulier pour H_2 , dont l'abondance ne peut s'expliquer sans la présence des grains. Dans les nuages moléculaires, les manteaux de glace sont exposés au gaz environnant composé d'atomes et de molécules (principalement H et H_2). La plupart des molécules et atomes peuvent être adsorbés sur les manteaux de glace à 10 K.

Le taux d'accrétion des atomes sur le grain varie d'environ quelques fois par jours à environ une fois toutes les dizaines d'années selon si on considère respectivement l'hydrogène atomique ou des espèces lourdes (C, O). En effet, prenons un grain de rayon $0.1 \mu m$, la surface du grain, $\sigma = 4\pi \times r^2$ est d'environ $10^{-13} m^2$. De plus, la vitesse moyenne de H, $\langle v(H) \rangle$, dans le gaz, se déduit à partir de l'équation 1.2 ; elle est d'environ $500 m.s^{-1}$. De fait, la constante de vitesse, k , de l'hydrogène frappant un grain, correspondant à :

$$k = \langle v(H) \rangle \times \sigma \quad (1.11)$$

se mesure autour de $5.10^{-5} cm^3.s^{-1}$. En utilisant une densité $n(H)$ égale à $(1 cm^{-3})^4$, nous obtenons un temps caractéristique d'accrétion de H sur les grains, τ ,

$$\tau = \frac{1}{k \times n(H)} \quad (1.12)$$

autour de $2.10^4 s$. Autrement dit, des collisions entre H et les grains cosmiques sont enregistrées plusieurs fois par jour. Pour des atomes plus lourds, C par exemple, l'abondance de C par rapport à H est inférieure à 10^{-4} . En conséquence, en présumant une vitesse dans le gaz pour cet atome de l'ordre de $10^2 m.s^{-1}$ (cf Eq. 1.2) nous obtenons un temps caractéristique d'accrétion de cet atome sur le grain autour d'une fois tous les 30 ans.

Cela étant, dès qu'ils rencontrent des grains de poussières les atomes ne sont pas nécessairement adsorbés. Il faut en premier lieu qu'au moins un atome soit présent sur la surface du grain. Deuxièmement, le collage va dépendre de l'énergie cinétique de ces derniers, de la température de surface, de la morphologie du grain et des énergies d'adsorption⁵ (dans le cas de surface hétérogène) (Amiaud, 2006). Les liaisons entre les atomes et la surface des grains sont caractérisées par deux types d'interactions :

- la physisorption : les atomes interagissent avec la surface par des liaisons faibles de type Van der Waals.
- la chimisorption, les atomes interagissent avec la surface par des liaisons covalentes.

Le temps de résidence des atomes à la surface des grains est cependant limité par le processus de désorption. Ce processus se produit spontanément sous l'effet de

4. Cette valeur se retrouve en égalisant la formation de H_2 (cf Annexe A) à la destruction de H_2 . Dans ce cas, $R \times n(H) \times n_H = \zeta \times n(H_2)$ (avec R et ζ , les constantes respectives de formation et destruction de H_2). Comme $\zeta \sim R$ (quelques $10^{-17} cm^3.s^{-1}$) et $\frac{n(H_2)}{n_H} \sim 1$ dans les nuages moléculaires, alors la densité de H, $n(H)$, est effectivement égale à $1 cm^{-3}$.

5. Énergies de liaisons des atomes sur la surface du grain

1.1. De la formation des étoiles aux molécules complexes organiques 15

l'agitation thermique. Il peut en particulier restreindre la densité d'atomes adsorbés à la surface des grains et empêcher de fait certaines réactions de se produire. Il dépend principalement de la température et de la morphologie de surface, ainsi que de l'énergie d'adsorption. Le temps d'évaporation thermique est donné par (Tielens, 2005) :

$$t_{evap} = \nu_0^{-1} \times \exp\left(\frac{E_b}{k_b \times T}\right) \quad (1.13)$$

avec ν_0 la fréquence de vibration de l'espèce adsorbée sur la surface du grain. Pour un potentiel harmonique symétrique, approximation considérée dans la littérature, cette fréquence est comprise entre 10^{12} et 10^{13} s^{-1} (Hasegawa *et al.*, 1992). E_b représente l'énergie de liaison de l'espèce adsorbée qui varie selon si on considère un site de chimisorption ou physisorption.

Nous voyons ici que t_{evap} dépend très fortement de l'énergie de liaison de l'espèce considérée. Par ailleurs, l'énergie d'adsorption d'un atome H sur la surface d'un grain est approximativement compris entre 300 et 650 K (e.g. Hollenbach & Salpeter, 1970; Al-Halabi & van Dishoeck, 2007; Cuppen & Herbst, 2007). Elle dépend notamment de la structure du manteau de glace (cristallin, amorphe). En utilisant par conséquent une énergie de liaison moyenne pour H de 450 K et une fréquence ν_0 de 10^{12} s^{-1} , nous obtenons un temps d'évaporation thermique de l'hydrogène à la surface d'un grain à 10 K d'environ 1 an.

Le rayonnement cosmique peut également contribuer à l'évaporation des molécules ou atomes à la surface du manteau de glaces. Lorsque la surface est capable d'accumuler des atomes par un collage efficace, la densité d'atomes peut augmenter de sorte que le collage soit compensé par le processus de désorption.

Les atomes présents à la surface des grains sont mobiles. Ils diffusent et vont ainsi rencontrer d'autre atomes adsorbés. Cette diffusion dépend de la température du grain et des énergies d'adsorption des espèces. A 10 K seules les espèces H, H₂ et D sont mobiles. La diffusion des atomes plus lourds tels que C et O est observée à plus haute température. Cette diffusion procède via deux mécanismes :

- les sauts thermiques ou agitations thermiques. L'énergie thermique est suffisamment importante pour permettre aux atomes de franchir la barrière de potentiel qui les lie à la surface du grain.
- l'effet tunnel qui permet notamment le passage d'un site de physisorption à un site de chimisorption.

Comme la température de surface des grains est extrêmement froide ($\sim 10 \text{ K}$), les réactions thermiquement activées se produisent difficilement. A contrario, les réactions par effet tunnel sont plus efficaces dans ces gammes de températures. Il suffit simplement que la longueur d'onde de Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{(2mk_B T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1.14)$$

soit comparable à la largeur de la barrière de potentiel. Autrement dit, l'effet tunnel est observé à basse température, pour des réactions impliquant des atomes légers tel que l'hydrogène. L'importance de l'effet tunnel dans l'évolution chimique des grains de poussières a été soulignée très tôt dans différents travaux théoriques (e.g. Golanskii, 1977; Tielens & Allamandola, 1987). L'effet tunnel est très souvent considéré

en astrochimie en utilisant une barrière énergétique rectangulaire.

De plus les énergies d'activation pour la diffusion de surface et la réaction sont respectivement notées E_{diff} et E_{rxn} . La constante de vitesse associée à la diffusion ou à la réaction se produisant par effet tunnel k_q est alors approximativement donnée par :

$$k_q \approx \nu_0 \exp \left[- \left(\frac{2a}{\hbar} \right) \sqrt{2mE_{diff \text{ ou } rxn}} \right] \quad (1.15)$$

où a est la largeur de la barrière, m est la masse réduite associée à la réaction en surface et ν_0 est la fréquence du mouvement harmonique caractéristique du processus de diffusion ou de la réaction. Par ailleurs, la fréquence ν_0 est attendue autour de 10^{12} - 10^{13} s^{-1} (Hasegawa *et al.*, 1992) soit d'une à quelques centaines de cm^{-1} .

A l'inverse la constante de vitesse des sauts thermiques est exprimée par (Watanabe & Kouchi, 2008) :

$$k_{th} = \nu_0 \exp \left(- \frac{E_{diff \text{ ou } rxn}}{kT} \right) \quad (1.16)$$

Par ailleurs, lorsque un atome H rencontre un autre atome H ils se recombinent immédiatement. La hauteur de la barrière de diffusion des atomes H sur la glace n'est cependant pas bien connue. En outre, comme le taux associé au saut thermique de H dépend fortement de la hauteur de cette barrière, selon l'énergie de diffusion choisie (entre 200 K et 500 K), ce taux peut varier d'après l'équation 1.16 respectivement entre 10^3 et 10^{-10} s^{-1} . La diffusion par effet tunnel est en revanche moins sensible à la hauteur de la barrière. Pour des mêmes énergies de diffusion et une largeur a de 1 Å, le taux associé à la diffusion par effet tunnel varie entre 10^9 et 10^{10} s^{-1} . Ce taux demeure particulièrement élevé, en comparaison à la constante de vitesse de diffusion.

Pour un grain de rayon $\sim 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ avec approximativement 10^7 sites⁶, le taux de diffusion associé à l'effet tunnel est effectivement si élevé qu'un atome H visitera l'ensemble des sites de piégeage en quelques dizaines de minutes (Watanabe & Kouchi, 2008).

Par comparaison, le temps d'évaporation thermique de l'hydrogène à la surface d'un grain à 10 K, calculé précédemment, est d'environ 1 an. Le taux d'accrétion de H à la surface des grains est de quelques fois par jours. Par conséquent, un H migrant pourra sonder la surface entière du grain et réagir avant qu'une autre espèce soit accrétée (Tielens & Hagen, 1982).

Compte tenue des temps caractéristiques de vie des nuages moléculaires (10^6 - 10^7 ans), la surface des glaces des grains de poussière demeure donc le siège d'une chimie hétérogène, permettant la formation de nouvelles espèces.

Deux mécanismes principaux sont connus pour expliquer la génèse des molécules à la surface des grains (Fig. 1.5) :

- **le mécanisme Eley-Rideal**, où un atome est initialement adsorbé sur la surface. Un autre atome de la phase gazeuse entre en collision avec l'atome adsorbé sur la surface. Le tout peut désorber en formant une molécule.

6. La surface d'un grain est d'environ 10^{-13} m^2 et 1 site correspond à environ 1 Å^2 .

- le mécanisme **Langmuir-Hinshelwood**, où les deux atomes sont initialement adsorbés sur la surface, sur laquelle ils diffusent, entrent en collision et désorbent en une molécule. Les espèces se déplacent par effet tunnel ou saut thermique de site en site à la surface du grain. Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est plus efficace que le précédent car la surface du grain est très faiblement couverte d'espèces réactives.

Le bombardement par les rayons cosmiques ou l'irradiation par des photons UV peuvent en outre contribuer à enrichir ou complexifier cette chimie (e.g. Gerakines *et al.*, 2000; Moore *et al.*, 2001).

Le rôle de la chimie hétérogène en surface est donc primordial pour expliquer la composition chimique du milieu interstellaire. Des modèles pour comprendre cette chimie de surface ont en particulier été développés par Tielens & Hagen (1982), Hasegawa *et al.* (1992). Enfin des modèles couplant gaz et grains ont par la suite émergé afin de prendre en compte l'ensemble de la chimie interstellaire (e.g. Garrod & Herbst, 2006; Chang *et al.*, 2007; Aikawa *et al.*, 2008).

1.1.5 La formation du méthanol

Nous avons précédemment noté que les modèles en phase gaz échouent pour former suffisamment de H₂ dans les environnements protostellaires, et de fait cette molécule est pensée se former à la surface des grains cosmiques. Le méthanol est également préférentiellement formé sur les grains. D'autant plus que des observations sur les grains confirment sa présence (Fig. 1.3, Gibb *et al.* (2000)).

1.1.5.1 Observation

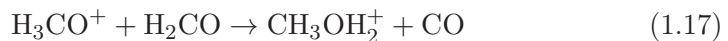
Le méthanol demeure une des espèces les plus omniprésentes dans le milieu interstellaire. Cette molécule a en effet été largement observée avec des rapports d'abondance par rapport à H₂ pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur. En particulier, le rapport [CH₃OH]/[H₂] est mesuré autour de $\sim 3 \times 10^{-9}$ en direction des nuages froids et sombres (10 K) (e.g. Friberg *et al.*, 1988; Smith *et al.*, 2004) ainsi que vers des sources légèrement moins denses et plus chaudes (Turner, 1998). Un saut considérable dans ce rapport d'abondance est cependant enregistré :

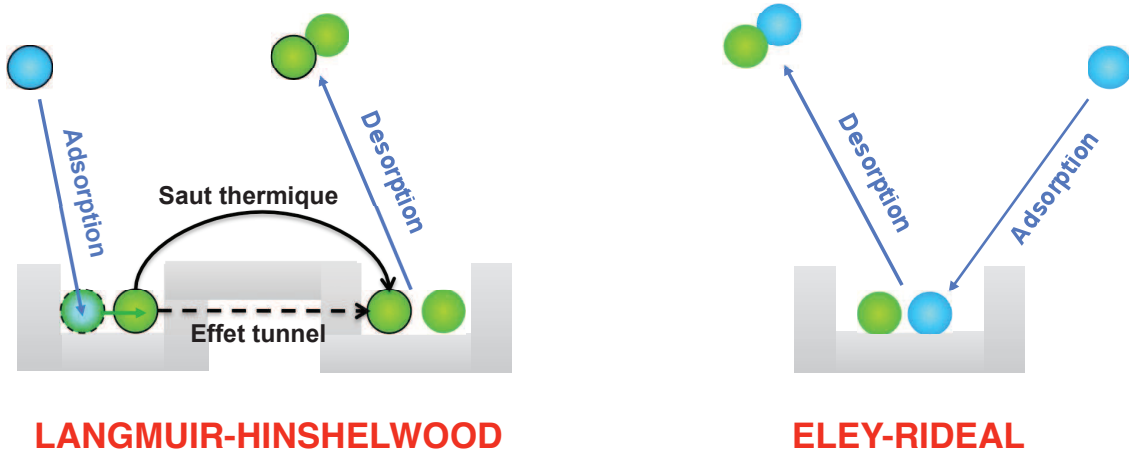
- dans l'environnement des protoétoiles de faible masse ($T > 90$ K) avec des valeurs comprises entre 10^{-9} et 10^{-7} (e.g. Maret *et al.*, 2005; Jørgensen *et al.*, 2005).
- autour des coeurs chauds des étoiles massives ($T \approx 100-300$ K) avec des mesures comprises entre 10^{-7} et 10^{-6} (e.g. Menten *et al.*, 1988; van der Tak *et al.*, 2000).

1.1.5.2 Du modèle en phase gaz...

En phase gaz deux voies de synthèse du méthanol prédominent (Garrod *et al.*, 2006) :

-





Initialement:

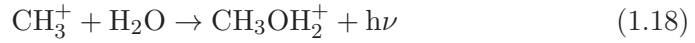
● atome adsorbé

● atome provenant de la phase gaz

FIGURE 1.5 – A gauche- le mécanisme Langmuir-Hinshelwood. A droite- le mécanisme Eley-Rideal

avec $k(T) = 6.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ pour $T < 50 \text{ K}$

•



avec $k(T) = 5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ pour $T < 50 \text{ K}$

Suite à ces deux réactions, par recombinaison dissociative de CH_3OH_2^+ , le méthanol est formé avec une constante de vitesse associée à cette recombinaison, k , égale à $3 \times 10^{-7} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Les voies principales de synthèse du méthanol identifiées, la communauté scientifique a tenté de modéliser la chimie du méthanol en phase gaz et de reproduire à partir de ces réactions les abondances observées pour cette molécule. Nous avons par ailleurs étudié de près la chimie du méthanol en phase gazeuse en utilisant le code numérique, *Astrochem*, développé par Sébastien Maret de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG). Le détail de l'étude est donné en Annexe A. Ce code inclut l'ensemble des réactions en phase gazeuse pour une variété d'espèces interstellaires. A ces réactions en phase gaz, nous avons en particulier ajouté la synthèse de H_2 sur les grains. Dans ce but nous avons repris la théorie de formation de H_2 à la surface des grains développée par (e.g. Gould & Salpeter, 1963; Hollenbach & Salpeter, 1970), puis reprise par Garrod *et al.* (2006) et Chang *et al.* (2006). Le détail du formalisme et des calculs est également donné en Annexe A.

Nous avons ensuite déterminé les abondances du méthanol pour un nuage moléculaire à 10 K ou 100 K. Les résultats sont également présentés en Annexe A. Comme discuté dans (Garrod *et al.*, 2006), le méthanol n'est pas efficacement formé par voies de synthèse en phase gaz. En effet tous les modèles en phase gaz pure échouent de plusieurs ordres de grandeurs pour reproduire les abondances observées en méthanol, autour de 10^{-6} - 10^{-9} selon la source considérée. Le taux d'association radiative (réaction. 1.18 avec $k(T) = 5.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$ pour $T < 50 \text{ K}$) est trop faible pour reproduire les abondances observées en méthanol (Luca *et al.*, 2002). De plus, de récentes expériences ont démontré que la recombinaison de CH_3OH_2^+ avec un électron conduit majoritairement à une rupture de l'ion et à la formation de trois corps CH_3 , OH et H plutôt qu'à la synthèse du méthanol (le rapport de branchement n'est que de 0.03 pour former du méthanol via la recombinaison dissociative) (Geppert *et al.*, 2006).

En conclusion, le méthanol n'est pas uniquement synthétisé en phase gazeuse mais d'autres voies de formation doivent être considérées.

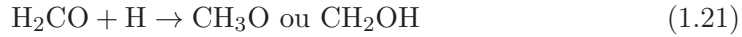
1.1.5.3 ...au modèle sur les grains

En conséquence des résultats du § 1.1.5.2, le méthanol a très vite été supposé se former majoritairement à la surface des grains, et désorbé au moment de l'évaporation du manteau de glaces, hypothèse confirmée en laboratoire.

Premièrement, des expériences ont révélé que des processus énergétiques (photolyses, radiolyses...) sur des mélanges de glaces (CH_4 : H_2O , CO : H_2O par exemple) sont capables de produire du méthanol mais aussi du formaldéhyde (e.g. Pirronello *et al.*, 1982; Grim & D'Hendecourt, 1986; Hudson & Moore, 1999; Wada *et al.*, 2006; Watanabe *et al.*, 2007). Cependant cette voie de formation n'est efficace qu'au

voisinage des étoiles et des protoétoiles, là où le champ de radiation est fort. Dans les régions froides des nuages moléculaires, des processus non énergétiques doivent être considérés.

Suite aux travaux théoriques de [Tielens \(1983\)](#), [Tielens \(1989\)](#) repris par [Charnley et al. \(1997\)](#), un simple mécanisme par addition d'atomes d'hydrogènes sur les molécules de CO présentes à la surface des grains cosmiques, est proposé comme voie de synthèse du méthanol :



Une série d'expériences confirme par la suite que ce mécanisme peut se produire sous les conditions physiques des nuages moléculaires, sur les grains de poussières. En particulier il a été démontré que l'hydrogénation de CO procède via des réactions par effet tunnel (e.g. [Watanabe & Kouchi, 2002](#); [Watanabe et al. , 2003, 2004](#); [Hidaka et al. , 2004](#); [Watanabe et al. , 2006a](#); [Ioppolo et al. , 2007](#)). [Watanabe & Kouchi \(2002\)](#) sont par ailleurs les tous premiers à indiquer que les espèces H_2CO et CH_3OH sont toutes deux synthétisées à 10 K lorsqu'une glace amorphe de CO : H_2O est exposée à des atomes froids de H. A la suite de cette étude, les effets de la température de surface et de la composition des glaces sur l'hydrogénation de CO ont été analysés (e.g. [Watanabe & Kouchi, 2002](#); [Watanabe et al. , 2003, 2004](#); [Hidaka et al. , 2004](#); [Watanabe et al. , 2006a](#)).

En conséquence, ce mécanisme de formation sur les grains doit être inclus dans les modèles pour espérer reproduire l'abondance réelle observée en méthanol dans les environnements protostellaires. Dans ce but, en utilisant les travaux de [Garrod et al. \(2006\)](#), nous avons tenté de modéliser simplement ce processus à partir du code de chimie en phase gaz *Astrochem*. Le détail, formalisme utilisé et résultats, sont donnés en Annexe A.

Comme discuté dans [Garrod et al. \(2006\)](#), les abondances observées sont parfaitement reproduites en incluant simplement la formation du méthanol à la surface des grains dans un modèle en phase gaz.

Avec une simple inclusion du grain dans un modèle de chimie pure phase gaz, et l'utilisation d'un paramètre libre : l'efficacité de réaction entre CO et H (cf Annexe A), nous parvenons à reproduire les abondances réelles observées, là où les modèles de chimie pure phase gaz échouaient. Néanmoins, pour définitivement comprendre la synthèse du méthanol dans les environnements de formation d'étoiles, il faudrait envisager des modèles couplant gaz et grain. De tels modèles ont en particulier été développés par (e.g. [Garrod & Herbst, 2006](#); [Chang et al. , 2007](#); [Aikawa et al. , 2008](#); [Taquet et al. , 2011](#)).

1.2 Deutération et fractionnement du méthanol

Nous avons précédemment déterminé les processus de synthèses des molécules dans les nuages moléculaires, et tout particulièrement pour le méthanol. Un phé-

nomène complémentaire à cette synthèse est observé lors des premières phases de formation des étoiles. Ce phénomène correspond à une large augmentation de la deutération moléculaire (i.e. du rapport d'abondance entre la molécule deutérée et son homologue hydrogéné). L'élément deutérium, produit uniquement lors du Big-Bang, et détruit au cœur des étoiles, est sensé demeurer quasiment uniformément réparti dans le milieu interstellaire (à une petite dispersion près : $D/H = (0.8 - 2.2) \times 10^{-5}$, [Linsky \(2003\)](#)). Des observations dans le MIS ont pourtant révélé la présence de molécules, incluant le méthanol, hautement enrichies en deutérium ([Parise *et al.*, 2006](#)).

1.2.1 Les processus physico-chimique

1.2.1.1 Energies de point-zéro

Tout commence avec la détection de DCN (cyanure d'hydrogène deutéré) dans le nuage moléculaire d'Orion ([Jefferts *et al.* \(1973\)](#), confirmée par [Wilson *et al.* \(1973\)](#)), qui met en évidence un fractionnement DCN/HCN de 6×10^{-3} anormalement élevé par rapport au rapport cosmique D/H de l'époque, estimé autour de 10^{-4} ([Hoyle & Fowler, 1973](#)). Ce phénomène de deutération extrême dans les environnements protostellaires est très vite interprété ([Wilson *et al.*, 1973](#)) comme la conséquence des différences d'énergie de point zéro, à basse température, entre une espèce deutérée et non deutérée.

Prenons en effet 4 espèces A, B, C, D qui interagissent selon la réaction :



avec k_f la constante de vitesse de la réaction $A + B \rightarrow C + D$ et k_r la constante de vitesse de la réaction $C + D \rightarrow A + B$. La constante d'équilibre $K(T) = \frac{k_f}{k_r}$ de la réaction 1.23 s'écrira dans ce cas (e.g. [Richet *et al.*, 1977](#); [Sidhu *et al.*, 1992](#)) :

$$K(T) = \frac{z(C) \times z(D)}{z(A) \times z(B)} \times \exp\left(\frac{-U}{k_b T}\right) \quad (1.24)$$

avec k_b la constante de Boltzmann et $z(A)$, $z(B)$, $z(C)$, $z(D)$ les fonctions respectives de partitions totales des espèces A, B, C et D.

U représente l'enthalpie de la réaction ou somme des énergies de point zéro des différentes espèces, E_0^C , E_0^D , E_0^A , E_0^B . L'enthalpie U se définit comme suit :

$$U = E_0^C + E_0^D - E_0^A - E_0^B \quad (1.25)$$

De plus, si

•

$$-\frac{U}{k_b} \sim T \quad (1.26)$$

alors la réaction tend vers un équilibre, où il y'aura coexistence des 4 espèces. Aucun sens de la réaction n'est privilégié.

- $$-\frac{U}{k_b} \ll T \quad (1.27)$$

alors la réaction tend plus favorablement à former les réactifs A et B.

- $$-\frac{U}{k_b} \gg T \quad (1.28)$$

alors la réaction tend plus favorablement à former les produits C et D.

Sous les conditions interstellaires, à basse température, lorsque les espèces A et B (A est une molécule ou ion et B est D, HD ou D₂) réagissent entre elles avec transfert des deutériums, le rapport $-\frac{U}{k_b} \gg T$. De fait, la réaction est énergiquement favorisée et conduit à la formation effective de C et D, autrement dit au transfert efficace des deutériums. La deutération des molécules dans le milieu interstellaire est donc promue à basse température.

Nous nous intéressons alors au mécanisme de deutération en phase gaz et sur les grains.

1.2.1.2 Mécanisme de deutération en phase gaz

Dans les nuages moléculaires, l'hydrogène, extrêmement abondant est principalement sous forme moléculaire H₂. Cette espèce constitue de fait un réservoir potentiel pour le deutérium. Il s'y loge et peut donner naissance aux molécules HD ou D₂. En supposant que tous les hydrogènes et deutériums de la phase gaz sont sous forme moléculaire, H₂ et HD, nous obtenons l'égalité suivante (le rapport D/H demeurant suffisamment petit) :

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2 \times \frac{[\text{D}]}{[\text{H}]} \quad (1.29)$$

En phase gaz à basse température, la réaction d'une molécule XH avec HD autrement dit



est énergiquement favorable (cf § 1.2.1.1 avec $|U| > 100$ K (Tielens, 2005)). HD peut alors logiquement assurer le transfert de D aux autres espèces et conduire à une élévation du rapport d'abondance des molécules deutérées et des molécules hydrogénées dans les nuages moléculaires.

En pratique cependant, comme discuté par Roberts *et al.* (2003) et Roberts (2005), la deutération en phase gaz se déroule selon deux processus :

- en premier lieu la réaction entre H₃⁺ et HD conduit à la deutération de H₃⁺.
- en second lieu, les isotopoloques deutérés de H₃⁺ et non pas HD transfèrent ensuite efficacement les deutériums, dans le gaz froid (T ≤ 20K) lorsque tout le CO est déplété sur les grains (car ce dernier est le destructeur principal de H₂D⁺) (e.g. Millar, 2002; Bacmann *et al.*, 2003; Walmsley *et al.*, 2004).

La formation de l'ion H₂D⁺ est de fait une des réactions clés impliquées dans la deutération en milieu gazeux froid :



La constante d'équilibre $K(T)$ de cette réaction est donnée par [Ramanlal & Tennyson \(2004\)](#). Elle se calcule avec l'équation 1.24, à partir des fonctions de partition et des énergies de point zéro des espèces (à noter que les fonctions de partition sont dépendantes de la température). Nous pouvons alors calculer le rapport $[\text{H}_2\text{D}^+]/[\text{H}_3^+]$ autrement dit le fractionnement de l'ion H_3^+ (eq. 1.34, Tab. 1.4), en utilisant :

$$K(T) = \frac{[\text{H}_2] \times [\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+] \times [\text{HD}]} \quad (1.32)$$

ce qui conduit à ([Solomon & Woolf, 1973](#)) :

$$\frac{[\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+]} = \frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} \times K(T) \quad (1.33)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+]} = 2 \times \frac{[\text{D}]}{[\text{H}]} \times K(T) \quad (1.34)$$

[X] représente la concentration de l'espèce X.

TABLE 1.4 – Fractionnement de l'ion H_3^+ en fonction de la température. La constante d'équilibre, $K(T)$, est donnée par [Ramanlal & Tennyson \(2004\)](#) en fonction de la température. Le rapport $\frac{[\text{D}]}{[\text{H}]}$ est supposé ici égal à 1.5×10^{-5} .

Temperature(K)	$\log(K(T))$	$[\text{H}_2\text{D}^+]/[\text{H}_3^+]$
10	12,4148	7.8×10^7
100	0,6122	1.22×10^{-4}
800	-0.1523	2.11×10^{-5}

Nous voyons ici (Tab. 1.4) qu'à basse température, l'équilibre de la réaction 1.31 peut être significativement déplacé vers la droite (la réaction inverse étant endothermique), conséquence direct des différences d'énergies de point zéro (cf § 1.2.1.1). Ce déplacement conduit à l'élévation du rapport $[\text{H}_2\text{D}^+]/[\text{H}_3^+]$ par rapport au rapport $[\text{HD}]/[\text{H}_2]$. Le transfert des deutériums aux autres espèces interstellaires, assuré par l'ion H_2D^+ , mais aussi par HD_2^+ et D_3^+ induit alors inexorablement une hausse du rapport d'abondance entre les autres molécules deutérées (recepteur du deutérium) et leurs isotopes principaux. En parallèle, les recombinaisons dissociatives des ions deutérés participent également à l'augmentation du rapport atomique D/H. Ces deux mécanismes provoquent de fait une augmentation du rapport D/H moléculaire dans le gaz froid et contribuent alors à expliquer en partie le fractionnement en deutérium observé.

Le fractionnement de l'ion H_3^+ dans la table 1.4 n'est cependant pas représentatif du milieu interstellaire. En pratique, comme ce milieu n'est pas à l'équilibre thermodynamique local (ETL), les fractionnements observés sont moindres que ceux prédits par un simple raisonnement thermodynamique. D'autre part, des réactions additionnelles se produisant dans la phase gaz peuvent déplacer l'équilibre de la réaction 1.31 dans un sens ou dans l'autre. En conséquence, les modèles cinétiques prédisent à 10 K un rapport $\frac{[\text{H}_2\text{D}^+]}{[\text{H}_3^+]} \sim 1$ ([Roberts et al., 2003](#)). Pour une discussion

sur les effets cinétiques à basse température sur la réaction 1.31, il faudra se référer à Gerlich *et al.* (2002).

Cela étant, le transfert du deutérium aux autres espèces dans le gaz du nuage moléculaire est également garanti par les isotopologues deutérés de CH_3^+ (e.g. Tielens, 2005; Roberts, 2005), qui se forment suivant par exemple :



1.2.1.3 Mécanisme de deutération sur les grains

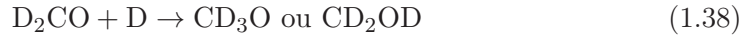
Bien qu’une chimie pure en phase gaz permette d’atteindre un certain niveau de fractionnement, elle n’est pas suffisante pour expliquer les fractionnements observés (e.g. Turner, 1990; Parise *et al.*, 2004). Il semble de fait assez raisonnable de considérer la surface des grains dans le processus de deutération. D’autant plus qu’il est démontré que certaines espèces dont le méthanol se forment efficacement sur les grains.

Différents travaux théoriques ont en particulier proposé l’addition successive d’atomes H et D sur la surface des grains cosmiques composés de CO en tant que voie de synthèse de certaines molécules deutérées (e.g. Tielens, 1983; Charnley *et al.*, 1997). Le formaldéhyde et méthanol deutérés en particulier, seraient pensés se former de cette manière. L’augmentation du rapport D/H dans le gaz froid des nuages moléculaires et les différences d’énergies de point zéro entre une espèce deutérée et non deutérée provoqueraient inexorablement, par le mécanisme précédent, un enrichissement en deutérium sur les grains (Tielens, 1983).

En particulier, les modèles (e.g. Tielens, 1983; Charnley *et al.*, 1997) estiment qu’à la surface des grains interstellaires l’énergie de liaison de H, D, H_2 , et HD décroît avec l’élévation de la couverture de H_2 à la surface (Govers *et al.*, 1980). Ces énergies de liaison seraient de fait supposées déterminées par l’équilibre entre l’accrétion et l’évaporation de H_2 . De plus, le deutérium demeurant plus lourd que l’hydrogène, son énergie de point zéro est de fait plus petite et les énergies de liaisons résultantes sont plus importantes. En conséquence, le temps de résidence des atomes D sur les grains par rapport à H doit être plus élevé. Cet atome devrait donc être incorporé préférentiellement au sein du manteau de glace des grains. D’un autre côté, l’énergie de liaison pour un atome D demeurant plus élevée que celle pour un atome H, le temps pour visiter l’ensemble des sites d’un grain par effet tunnel sera plus long (Andersson *et al.*, 2011). Néanmoins, cette durée est évaluée significativement en dessous du temps d’évaporation de D. Et une chimie du deutérium à la surface des grains a donc semble-t-il le temps pour s’y produire.

Récemment, des travaux en laboratoire (e.g. Watanabe *et al.*, 2006b; Hidaka *et al.*, 2007) ont définitivement vérifié les modèles de Tielens (1983) et Charnley *et al.* (1997), et démontré que l’addition d’atomes de deutérium sur du CO conduisait à la formation de nouvelles espèces deutérées. L’étude a en effet montré pour un pure solide de CO, pour un mélange de glace amorphe $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ et pour des molécules de CO déposées sur une glace d’eau amorphe, exposés à des atomes froids de

deutérium, que les réactions suivantes se produisaient :



La réactivité de tous ces échantillons, avec les atomes D, changent significativement dans la gamme étroite de température : 10-20 K. De plus la deutération est plus efficace lorsque CO est déposé sur une glace d'eau amorphe. In fine comme les modèles de Tielens (1983) et Charnley *et al.* (1997) le suggéraient, il est montré que la deutération de CO demeure considérablement moins véloce que son hydrogénation (Fig. 1.6). Ce ralentissement est effectivement attribué aux différences de réactivité par effet tunnel des deux isotopes. D demeurant plus lourd il réagit beaucoup plus lentement avec les molécules de CO disponibles. Cela étant, ils estiment de leur expérience (e.g. Hidaka *et al.*, 2007; Watanabe & Kouchi, 2008) un rapport des constantes de vitesse de deutération et d'hydrogénation de CO, k_D/k_H , égal à 0.08 à 15 K. Les travaux théoriques récents de Andersson *et al.* (2011) convergent à la même température d'étude, vers un rapport significativement en deçà de 4.10^{-3} . Comme discuté dans Andersson *et al.* (2011), a contrario des expériences leur modèle n'inclut cependant pas les effets isotopiques associés à la diffusion et à la désorption en surface.

1.2.2 Du MIS aux comètes, une deutération spectaculaire

Jusqu'à la fin des années 1980, seules quelques molécules simplement deutérées avaient été détectées dans le milieu interstellaire. En particulier, on y trouvait le méthanol deutéré sur sa fonction hydroxyle, CH_3OD (Mauersberger *et al.*, 1988). Il venait en effet d'être découvert dans une région de formation d'étoiles massives, nommé Orion. Par ailleurs, les modèles de chimie de l'époque parvenaient à expliquer relativement bien les abondances respectives de ces molécules simplement deutérées. En outre, elles présentaient déjà un niveau de deutération très supérieur au rapport D/H cosmique.

Après les années 1990, les astronomes révélèrent la présence, autour du cœur chaud d'Orion, du méthanol simplement deutéré sur sa fonction méthyle, CH_2DOH (Jacq *et al.*, 1993). Mais surtout, à la surprise générale, des molécules multiplement deutérées venaient d'être découvertes avec des rapports D/H pouvant atteindre jusqu'à 30% (e.g. Parise *et al.*, 2004, 2006). Ces découvertes dans les coeurs préstellaires et protoétoiles de faible masse, ainsi que dans les protoétoiles massives, relancèrent complètement l'enthousiasme autour de la deutération. Les modèles de chimie en phase gazeuse n'incluaient pas encore les molécules doublement deutérées, et personne n'imaginait qu'elles soient suffisamment abondantes pour rendre leur détection possible. Pis le fractionnement observé pour le méthanol (e.g. Parise *et al.*, 2004, 2006) n'était à la fois ni expliqué par une chimie en phase gaz selon le modèle de Roberts *et al.* (2003), ni par une chimie sur les grains selon les modèles de Tielens (1983) et Charnley *et al.* (1997).

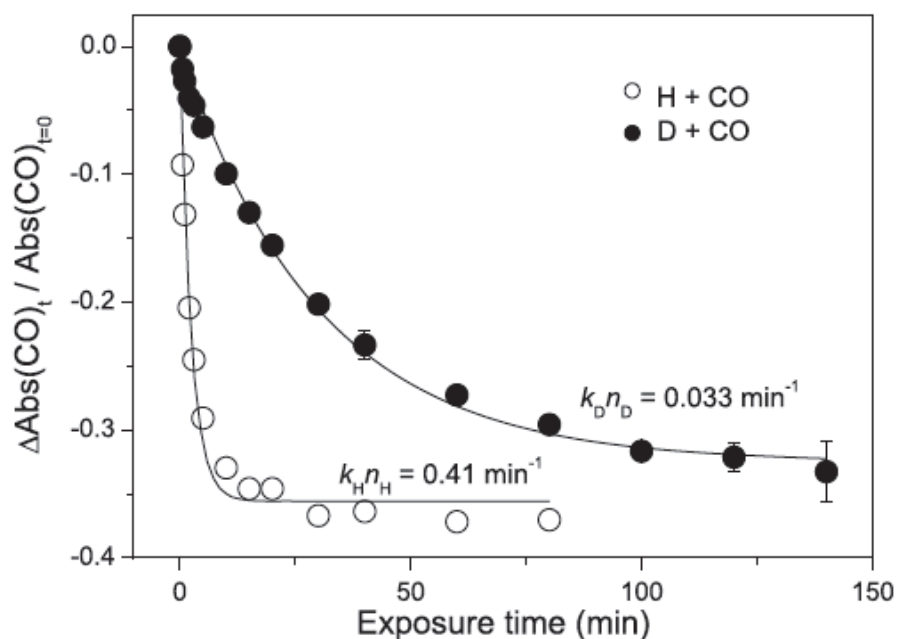


FIGURE 1.6 – Cette figure est extraite de [Hidaka *et al.* \(2007\)](#). Le rapport de la variation en absorbance de CO sur l'absorbance initiale de CO, est exprimé ici en fonction du temps d'exposition aux atomes H (cercle ouvert) et D (cercle plein). Les lignes représentent les ajustements des points et permettent de déterminer les constantes de vitesses des réactions d'hydrogénation ($k_H n_H = 0.41 \text{ min}^{-1}$) et deutération ($k_D n_D = 0.033 \text{ min}^{-1}$) de CO. Ces différences dans les mesures des constantes de vitesse des réactions par effet tunnel sont attribuées aux effets isotopiques.

En parallèle, des molécules simplement deutérées avec des niveaux de deutération parfois comparables à ceux du milieu interstellaire étaient détectées au sein de plusieurs comètes, soulevant de nouvelles questions. Les compositions isotopiques de ces comètes formées dans les zones froides des disques d'accrétion, pourraient être des vestiges des compositions originelles des nuages moléculaires avant leur effondrement gravitationnel.

1.2.2.1 La super-deutération dans le MIS : des molécules multiplement deutérées

Le premier coup de théâtre surgit avec la détection de la première molécule doublement deutérée dans la région d'Orion (D_2CO , [Turner \(1990\)](#)). Malgré tout, l'enthousiasme pour cette découverte est contenu car la température près de ce cœur chaud est suffisante pour évaporer les manteaux de glace des grains. Aussi le rapport d'abondance de $\frac{D_2CO}{H_2CO}$ (3×10^{-3}) est potentiellement attribuable à une formation sur les grains selon les processus décrits par [Tielens \(1983\)](#).

En 1998, l'intérêt est relancé avec la détection de D_2CO dans l'environnement de la protoétoile de faible masse IRAS16293-2422 avec un fractionnement de 5% (e.g. [Ceccarelli et al. , 1998](#); [Loinard et al. , 2000](#)). Puis vient la détection de la deuxième molécule doublement deutérée, NHD_2 , dans le nuage dense et sombre, riche en oxygène et sans protoétoiles L134N ([Roueff et al. , 2000](#)). En 2002, le méthanol doublement deutéré, CHD_2OH ([Parise et al. , 2002](#)) est découvert autour de la protoétoile de faible masse IRAS16293-2422. A la surprise des astronomes, cette molécule est par ailleurs observée potentiellement aussi abondante que l'espèce mère CH_3OH .

Par la suite, l'année 2004 marque la détection de la toute première molécule triplement deutérée, CD_3OH , observée également autour de la protoétoile IRAS16293-2422, avec un rapport $\frac{CD_3OH}{CH_3OH} \sim 1\%$. Son fractionnement est ainsi 13 ordres de grandeur supérieur au fractionnement cosmique attendu de quelques 10^{-15} . Jamais une telle deutération n'avait été enregistrée. Malgré tout cette détection semble satisfaisante à une formation à la surface des grains (e.g. [Tielens, 1983](#); [Charnley et al. , 1997](#)) à condition que le rapport atomique $[D]/[H]$ dans le gaz qui accrete soit compris entre 0.1 et 0.3. En 2006, un examen des isotopologues deutérés, du méthanol d'une part mais aussi d'autres molécules (formaldéhyde...), est entrepris par [Parise et al. \(2006\)](#) dans un échantillon de quatre étoiles de faible masse, améliorant la statistique de détection de ces molécules multiplement deutérées et de leur niveau de deutération, dans ces environnements.

1.2.2.2 Bilan des observations

Nous donnons ici un bilan des observations sur le fractionnement en deutérium du MIS aux comètes (Tab. 1.5). Nous donnons en particulier les rapports d'abondance de l'espèce deutérée () sur l'espèce mère pour une variété de molécules, en fonction du type de source. Le lecteur pourra se référer à l'Annexe B, s'il désire obtenir ce rapport pour une protoétoile ou comète particulière.

Nous voyons très clairement avec la table 1.5 que la deutération est plus forte dans les protoétoiles de faible masse que dans les protoétoiles massives. Ce point

TABLE 1.5 – $X()$ représente le rapport d’abondance de l’espèce deutérée ($()$) sur l’espèce mère mesurée. Ce rapport est donnée en fonction d’un type de source. ^a (Référence : van Dishoeck *et al.* , 1995; Gensheimer *et al.* , 1996; Roueff & Gerin, 2003; Parise *et al.* , 2004, 2006; Roberts & Millar, 2007; Jørgensen & van Dishoeck, 2010; Bachmann *et al.* , 2010; Liu *et al.* , 2011; Coutens *et al.* , 2011; Cazaux *et al.* , 2011). ^b (Référence : Turner, 1990; Charnley *et al.* , 1997; Cazaux *et al.* , 2011). ^c (Référence : Meier *et al.* , 1998b,a; Crovisier *et al.* , 2004; Kuan *et al.* , 2008; Charnley & Rodgers, 2009; Villanueva *et al.* , 2009; Cazaux *et al.* , 2011; Hartogh *et al.* , 2011)

$X()$	Protoétoiles de faible masse ^a	Coeurs chauds massifs ^b	Comètes ^c
X(HDCO)	0.09 - 0.3	0.01 – 0.15	≤ 0.3
X(D ₂ CO)	0.05 - 0.5	≤ 0.01	-
X(CH ₂ DOH)	0.3 - 0.7	0.04	< 0.01
X(CH ₃ OD)	0.015 - 0.05	0.01 - 0.06	0.01 - 0.06
X(CHD ₂ OH)	0.015	-	≤ 0.0002
X(CD ₃ OH)	0.014	-	-
X(NH ₂ D)	0.1	0.03-0.06	≤ 0.1
X(ND ₂ H)	-	-	-
X(HDO)	0.0004 - 0.05	0.00006 - > 0.004	0.0001 - 0.0004
X(HDS)	-	-	< 0.2
X(DCN)	-	-	0.002
X(CH ₃ D)	-	-	≤ 0.06
X(DCO ⁺)	0.01	-	-
X(ND)	0.3 - 1	-	-

avait déjà été souligné dans le passé par de nombreux astronomes (e.g. [Ceccarelli et al. , 1998](#); [Parise, 2004](#)) D'un point de vue moléculaire, la table 1.5 montre également :

- pour H_2CO ,
que le rapport $\frac{\text{HDCO}}{\text{H}_2\text{CO}}$ est très voisin quelque soit la source considérée. A contrario le rapport $\frac{\text{D}_2\text{CO}}{\text{H}_2\text{CO}}$ semble plus élevé dans les protoétoiles de faible masse que dans les étoiles massives. La molécule D_2CO n'a pas été détectée dans les comètes
- pour NH_3 ,
que le rapport $\frac{\text{NH}_2\text{D}}{\text{NH}_3}$ demeure légèrement plus élevé dans les protoétoiles de faible masse que dans les étoiles massives ou comètes, pour lesquelles il est sensiblement identique.
- pour CH_3OH ,
que le rapport $\frac{\text{CH}_2\text{DOH}}{\text{CH}_3\text{OH}}$ mesuré dans les protoétoiles de faible masse est supérieur à celui enregistré dans les étoiles massives, qui lui-même est plus élevé que celui déduit des observations en direction des comètes.
que le rapport $\frac{\text{CH}_3\text{OD}}{\text{CH}_3\text{OH}}$ mesuré dans les protoétoiles de faible masse et étoiles massives est sensiblement voisin.

En outre les niveaux de deutération pour les molécules CH_2DOH et HDCO (cf Tab. 1.5) mesurés dans les protoétoiles de faible masse demeurent très proches, indiquant un comportement voisin vis à vis de la deutération des groupements méthyles dans ce type de source. Les mêmes mécanismes de deutération sont probablement en jeu pour ces molécules.

De plus bien que l'eau coexiste avec le méthanol et le formaldéhyde dans les manteaux des glaces des grains de poussières, cette molécule ne présente pas le même niveau de deutération. En général, le degré de deutération des molécules organiques est très élevé en comparaison à l'eau ([Ehrenfreund et al. , 2002](#)). Certaines mesures plus ou moins récentes (e.g. [Parise et al. , 2005](#); [Coutens et al. , 2011](#)) ont toutefois indiqué que le rapport $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ pouvait être relativement élevé dans certaines sources (~ 0.01 à ~ 0.06). [Cazaux et al. \(2011\)](#) ont récemment indiqués à travers une étude théorique que ce rapport pourrait fortement dépendre des conditions physiques dans lesquelles se forment les manteaux de glaces des grains juste avant l'effondrement du nuage moléculaire.

Comme l'interprétation de ces détections doit être faite avec comme hypothèse de départ un rapport D/H cosmique fixé, l'étude du fractionnement en deutérium des molécules, pourrait permettre de contraindre leur processus de formation (en phase gazeuse ou à la surface des grains par exemple). De plus, si ce processus est connu, il pourrait même permettre de spécifier les conditions physiques (température, densité,...) régnant dans le milieu au moment de leur formation (e.g. [Roueff & Gerin, 2003](#); [Ceccarelli et al. , 2007](#)).

1.2.3 Le méthanol : exemple d'une deutération sélective

Le méthanol, exemple extrême de la deutération, est un outil pour étudier les processus de deutération dans les nuages moléculaires. Pour cette espèce par ailleurs, il est émis l'hypothèse que sa deutération est initiée par une chimie sur/ou dans les

grains cosmiques (l'espèce mère étant elle-même formée sur les grains), et que les abondances de ses isotopologues deutérés mesurées en phase gaz reflètent les abondances présentes à la surface de ces derniers. Il existe certes des mécanismes en phase gaz, une fois le méthanol sublimé, essentiellement des réactions de protonation (H^+ et/ou D^+) suivi de recombinaison dissociative, qui sont proposés et qui pourraient affecter le rapport H/D dans le gaz, et le fractionnement en deutérium du méthanol (e.g. *Osamura et al.*, 2004; *Albertsson et al.*, 2011). Mais ces mécanismes sont incertains et dépendent des échelles de temps considérés (elles doivent être suffisamment longues). Cette chimie n'est en particulier pas envisageable au sein des coeurs préstellaires qui enregistrent pourtant une forte deutération. De plus la deutération n'est pas propice dans le gaz chaud (une fois le méthanol sublimé), et ce en raison des différences d'énergie de point zéro entre une espèce deutérée et non deutérée.

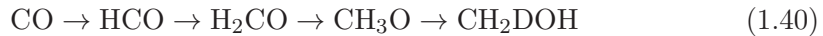
Cela étant, cette thèse n'est pas centrée sur les mécanismes de deutération du méthanol mais bien sur sa singularité notable dans son fractionnement, présentée au § 1.2.3.1. Cette molécule a servi de support à un travail à la fois expérimental et observationnel (cf § 1.3).

1.2.3.1 CH_2DOH VS CH_3OD

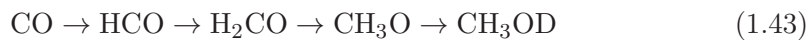
Le rapport d'abondance des deux isotopologues du méthanol, simplement deutérés, $\frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]}$, facilement dérivé des raies optiquement minces de ces deux espèces, apparaît révéler des comportements bien distincts entre les étoiles massives et de faibles masses (Fig. 4.1) :

- vers une région de formation d'étoiles massives, le cœur chaud Orion IRc2, *Jacq et al.* (1993) dérivait un rapport $\frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]}$ entre 1.1 et 1.5.
- alors que l'examen des isotopologues deutérés du méthanol, entrepris par *Parise et al.* (2006) dans un échantillon de quatre étoiles de faible masse, fournissait un rapport plus d'un ordre de grandeur supérieur.

De plus, suivant les travaux pionniers de *Tielens* (1983), *Charnley et al.* (1997) ont examiné le fractionnement en deutérium du méthanol, et ce durant le processus de formation des molécules (addition d'atomes H et D sur les grains). Leur modèle prédit un rapport d'abondance à la surface du grain proche de la distribution statistique. En l'occurrence, trois voies de synthèses de CH_2DOH seraient privilégiées dans leur modèle,



contre une seule pour CH_3OD :



Considérant que le méthanol deutéré se forme effectivement par addition de deutérium sur le CO des grains (*Hidaka et al.*, 2007) et moyennant l'hypothèse que les énergie d'activation pour hydrogéner et deutérer sont les mêmes (*Caselli et al.*

(2002) estiment au contraire que les énergies d'activation pour deutérer sont plus faibles, due aux différences d'énergie de point zéro), le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ serait, alors, ~ 3 (cohérent avec le rapport des voies de synthèse présenté ci-dessus), une valeur significativement différente des deux jeux de mesures en phase gaz.

D'un autre coté, aucune autre mesure du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ n'existe dans des sources massives. En conséquence, ce faible rapport mesuré pourrait demeurer exclusivement singulier à cette étoile.

Ces différences de deutération suivant les groupes fonctionnels du méthanol et suivant le type de protoétoile indiquent :

- que les fonctions chimiques des molécules se deutèrent différemment et que cette deutération dépend également de l'environnement stellaire.
- que des degrés de deutération ou processus de deutérations différents ou supplémentaires sont à envisager suivant le type de source observée. En effet, devant l'échec des modèles en phase gaz et sur les grains pour reproduire le fractionnement en deutérium observé (Charnley *et al.*, 1997), il est nécessaire de chercher d'autres mécanismes.

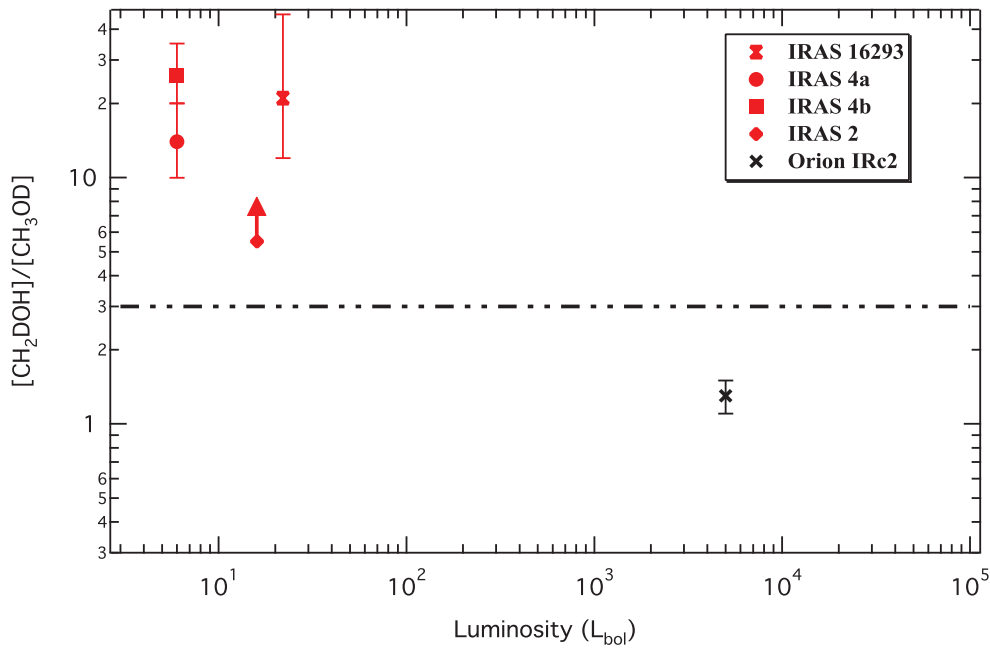


FIGURE 1.7 – Le rapport d'abondance $R = \frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$, entre les isotopologues deutérés du méthanol, déduit des observations des étoiles massives et de faible masse et tracé en fonction de la luminosité de l'étoile. Les différents rapports et luminosités sont extraits de Parise *et al.* (2006) pour les étoiles de faible masse et de Jacq *et al.* (1993) pour le coeur chaud et dense (Orion IRc2). La ligne en pointillée représente la valeur de R prédite par un modèle de chimie sur les grains (Charnley *et al.*, 1997).

1.2.3.2 Les mécanismes existants

Devant l'échec du modèle de [Charnley *et al.* \(1997\)](#) basé sur l'addition d'atomes H et D sur CO, pour expliquer notamment les observations de [Parise *et al.* \(2006\)](#) et les énigmatiques rapports $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$, la communauté scientifique a cherché d'autres hypothèses et d'autres voies de deutération.

Parmi elles, il n'était pas exclu que des réactions en phase gaz puissent, une fois le méthanol sublimé, favoriser un des isotopologues simplement deutérés au détriment de l'autre, et de fait altérer le degré de deutération, originellement présent sur les grains (e.g. [Charnley *et al.* , 1997](#); [Osamura *et al.* , 2004](#)).

[Osamura *et al.* \(2004\)](#) proposa alors que CH_3OD puisse être détruit préférentiellement dans la phase gazeuse via des réactions de protonations. Ces réactions conduiraient effectivement à la formation des ions $\text{CH}_2\text{DOH}_2^+$ et CH_3ODH^+ , qui par la suite seraient soumis à une recombinaison dissociative. Dans un cas (CH_2DO_2^+), la réaction avec les électrons permettrait la réapparition de CH_2DOH . En revanche, dans l'autre cas (CH_3ODH^+) deux voies synthèses seraient possibles par cette recombinaison, l'une formant CH_3OD et la seconde CH_3OH , réduisant consécutivement l'abondance de CH_3OD dans la phase gaz. Ce mécanisme, certes jamais confirmé, permettrait d'expliquer les observations en direction des protoétoiles de faible masse. Dans les environnements stellaires massifs, des processus d'isomérisation en phase gaz avaient également été proposés par [Charnley *et al.* \(1997\)](#). Cette interconversion était a priori susceptible de contraindre l'abondance de CH_3OD à une valeur voisine de CH_2DOH , telle qu'observée dans Orion IRc2. Toutefois les calculs quantiques d'[Osamura *et al.* \(2004\)](#) ont démontré que les réarrangements internes du méthanol deutéré ou non (sous sa forme neutre, ionique ou protonné) ne peuvent se produire efficacement à basse température (< 300 K). Autrement dit, l'interconversion en particulier entre CH_3OD et CH_2DOH , par mobilité du deutérium d'un groupe chimique fonctionnel du méthanol à l'autre, n'est pas plausible.

Outre la chimie en phase gaz suggérée ci-dessus, une chimie en phase solide était également envisagée et sans conteste plus concluante. En effet, de récentes expériences, basées sur des substitutions isotopiques H/D dans des solides de glaces, étaient et sont toujours potentiellement capables de produire un fractionnement en deutérium pour le méthanol comparable aux observations vers les protoétoiles de faible masse.

En particulier, [Nagaoka *et al.* \(2005\)](#) ont démontré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que lors du bombardement d'un solide de méthanol pur (~ 10 K) avec des atomes froids de deutérium (10 K), il se forme successivement, au fur et à mesure de la consommation de CH_3OH , les espèces suivantes : CH_2DOH , CHD_2OH et CD_3OH ([Nagaoka *et al.* , 2005](#)) :



En revanche, aucun isotopologue deutéré du méthanol contenant du deutérium sur sa fonction hydroxyle (e.g. CH_3OD , CH_2DOD ,...), n'est observé au cours de cette expérience. Pour autant, ces espèces pourraient demeurer présentes mais leur faible niveau de concentration ne permettrait simplement pas leur détection. L'absence de

CH_3OD serait alors en accord avec les observations vers les protoétoiles de faible masse (Parise *et al.*, 2006) pour lesquelles l’abondance de cette espèce est significativement en deçà de celle de son homologue simplement deutéré CH_2DOH . Cette nouvelle voie de deutération du méthanol (solide de méthanol soumis à un flux d’atomes de deutérium) pourrait ainsi permettre au rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ de s’accroître au delà de la valeur prédite par le modèle de chimie sur le grain (Charnley *et al.*, 1997).

En résumé, suite à la deutération et l’hydrogénation du CO, le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ dans les manteaux de glace des grains cosmiques seraient initialement à 3 (Charnley *et al.*, 1997). Mais ce-dernier pourrait et devrait s’élever lorsque le méthanol formé au cours de l’évolution de ces manteaux, subirait à son tour un bombardement d’atomes de deutérium.

Le mécanisme à l’œuvre dans l’expérience de Nagaoka *et al.* (2005) est la substitution H-D. Cette substitution semble se produire par extraction de H suivie d’une addition de D (e.g. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{D} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{HD}$, $\text{CH}_2\text{OH} + \text{D} \rightarrow \text{CH}_2\text{DOH}$ plutôt que par échanges isotopiques directs (e.g. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{D} \rightarrow \text{CH}_2\text{DOH} + \text{H}$). Ces processus ont en effet été examinés en utilisant des calculs (méthode *ab initio*) pour la phase gaz. Les barrières de potentiels ainsi obtenues sont plus importantes dans le cas de substitutions isotopiques directes (e.g. Osamura *et al.*, 2004; Kerkeni & Clary, 2004).

En ce qui concerne le méthanol deutéré, les expériences de Watanabe (2005) ont montré que quelque soit le flux d’atomes H advenant à la surface des isotopologues deutérés du méthanol, l’hydrogénation de ces molécules ne se produit jamais. Cela pourrait impliquer que dans les conditions interstellaires (10-20 K), lorsque le méthanol se deutère sur les grains, il ne retourne jamais à sa forme précédente par réaction avec les atomes H. L’extraction d’atomes de deutérium du méthanol deutéré par des réactions avec H possède justement une barrière énergétique élevée en comparaison à l’extraction d’atomes d’hydrogène par des réactions avec D. Pour exemple, l’abstraction de D de CD_3OD dans la phase gaz possède une hauteur de barrière d’environ 5000 K. Pas étonnant qu’aux températures d’étude 10-20 K (Watanabe, 2005), l’hydrogénation du méthanol deutéré ne se produise jamais.

Comme nous venons de l’évoquer, en s’appuyant sur de récentes études expérimentales, la deutération du méthanol peut procéder en phase solide par substitution H/D. Ce mécanisme n’est pas seulement démontré avec cette espèce.

Il est en effet prouvé que l’exposition d’un solide de formaldéhyde deutéré n fois, à des atomes D et H froids (10K), produit à travers des réactions d’échanges isotopiques (Watanabe, 2005) :

- du formaldéhyde deutéré $n+1$ fois ($n=0,1$). Le niveau de deutération de cette molécule augmente alors.
- du formaldéhyde deutéré $n-1$ fois ($n=2$). Le niveau de deutération de cette molécule diminue alors. Ce résultat est en opposition avec le méthanol pour lequel l’hydrogénation de l’isotopologue deutéré n’était pas observé.

Plus récemment, Hidaka *et al.* (2009) a repris le même genre d’étude et montré que du formaldéhyde présent à la surface d’une glace amorphe d’eau (10 et 20 K)

et exposé à des atomes D se deutère également. Basés sur des calculs quantiques, Goumans (2011) a étudié en phase gaz, en deçà de 50 K les réactions d'extraction et d'addition suivantes :



avec $X, Y = H, D$

Pour ces deux réactions, le passage de la barrière de potentiel implique le mouvement des atomes d'hydrogène et l'effet tunnel joue donc un rôle majeur.

Ils montrent que le bombardement de Y_2CO par des atomes d'hydrogène ou de deutérium conduit très souvent à la perte pour cette molécule d'un atome Y plutôt qu'à l'addition directe d'un atome d'hydrogène ou de deutérium. Les constantes de vitesses sont en effet plus grandes dans le cas d'extraction d'atomes, à l'exception de la réaction $H + D_2CO$ plus favorable à l'addition cependant. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Watanabe (2005) et Hidaka *et al.* (2009).

Goumans (2011) discutent également l'effet des molécules d'eau sur ces réactions en phase solide en dessous de 50 K. L'eau semble réduire l'efficacité des réactions par addition au profit de celles par abstraction. Autrement dit des glaces riches en eau favoriseraient les réactions d'abstraction tandis que les glaces apolaires rendraient plus efficaces les réactions d'addition.

En résumé, ces travaux théoriques confirment que dans les conditions interstellaires la deutération du formaldéhyde et du méthanol pourrait procéder avant tout via des réactions d'abstraction. Les calculs quantiques de Goumans (2011), s'appuyant donc sur le mécanisme proposé par Nagaoka *et al.* (2005) et Watanabe (2005), semblent de plus capables :

- de reproduire les abondances observées pour le méthanol et le formaldéhyde deutérés dans les protoétoiles de faible masse
- et d'expliquer de fait la deutération sélective du méthanol.

Si la deutération du méthanol pourrait procéder par substitution H/D directement dans le solide de méthanol présent à la surface des grains cosmiques, elle ne se produit que très difficilement à partir du formaldéhyde. Hidaka *et al.* (2009) ont en effet démontré expérimentalement que l'addition d'atomes D sur du formaldéhyde, présent à la surface d'une glace amorphe d'eau à 10 et 20 K, ne permet pas de produire les isotopologues deutérés suivants : CH_2DOH , CHD_2OH et CH_3OD , pourtant observés dans plusieurs sources protostellaires (cf Tab. 1.5). Quant à l'addition d'atomes H sur du formaldéhyde deutéré, D_2CO , ce procédé permet certes de former du CH_2DOH mais également et en compétition du CH_3OH . Ces auteurs en concluaient et nous en concluons logiquement que l'addition de deutérium et d'hydrogène sur du formaldéhyde H_2CO et D_2CO n'est à priori qu'une voie de synthèse mineure dans la deutération du méthanol.

In fine, Weber *et al.* (2009) a montré à partir d'un précurseur du méthanol, CH_4 , que des substitutions isotopiques H/D peuvent également se produire dans une glace d'eau et de méthane par des processus énergétiques tels que la photolyse UV. Ils montrent que les échanges se produisent dans ce cas par un mécanisme radicalaire qui implique que presque toutes les espèces organiques peuvent transférer

leur hydrogène à l'eau (l'eau donneur du deutérium) dans les grains. Malgré tout, la chimie par photolyse ou radiolyse ne semble pas forcément adaptée pour produire un fractionnement H/D élevé ou sélectif. En particulier, le rapport $[HDO]/[H_2O]$ mesuré dans les glaces interstellaires de quelques sources protostellaires peut être très faible (e.g. Dartois *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2011)(cf Tab. 1.5), rendant problématique le transfert du deutérium de l'eau vers CH_4 ou vers les molécules organiques.

1.3 Objectif

Devant l'engouement évoqué précédemment autour de la chimie du deutérium au sein des protoétoiles de faible masse, nous avons pensé à un autre scénario permettant d'expliquer très simplement la deutération sélective du méthanol, observée dans ces environnements. **Nous considérons que le méthanol deutéré se forme effectivement sur les grains selon les mécanismes décrits par Nagaoka *et al.* (2005), mais que sa fonction hydroxyle pourrait subir une substitution D-H lorsque les grains sont chauffés dans l'environnement protostellaire.** In fine, lorsque la molécule s'évapore et retrouve la phase gazeuse, elle ne présenterait plus de deutérium sur le groupement hydroxyle. Ce processus d'échange spontané permettrait d'expliquer très simplement l'état de deutération du méthanol en phase gazeuse. En effet, il entraînerait l'augmentation du rapport $\frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]}$ dans les grains cosmiques au-delà de la valeur prédite par le modèle de chimie sur le grain (Charnley *et al.*, 1997). Observationnellement parlant, il s'accorderait donc avec les abondances relatives des isotopologues deutérés du méthanol dans les protoétoiles de faible masse (e.g. Parise *et al.*, 2004, 2006). Il n'exclut pas la formation du méthanol deutéré sur sa fonction hydroxyle. Il serait de fait compatible avec les détections, certes faibles mais bien présentes, de CH_3OD dans les régions de formation stellaire. D'autre part, le niveau de deutération du formaldéhyde H_2CO dans ces sources demeure très similaire à celui des groupements méthyles du méthanol (Parise *et al.*, 2006) (cf Tab. 1.5). Nous avons testé expérimentalement ce nouveau mécanisme en analysant par spectroscopie à transformée de Fourier un mélange intime de glace $H_2O : CD_3OD$, déposé à basse température et basse pression (typiquement 20 K et 10^{-8} mbar) et rechauffé progressivement jusqu'à son évaporation. Nous avons également tenté de généraliser ce mécanisme à d'autres molécules portant d'autres groupes fonctionnels (CD_3ND_2 en l'occurrence) et présentes dans le MIS. Ainsi, de la même manière que le méthanol, nous avons étudié par spectroscopie infrarouge un mélange de glace $H_2O : CD_3ND_2$. Le système expérimental est décrit au Chapitre 2 et les résultats sont présentés au Chapitre 3.

Nous avons également réalisé de nouvelles mesures du rapport $\frac{[CH_2DOH]}{[CH_3OD]}$ dans :

- deux étoiles massives, W3(H_2O) et G24.78+0.08. De cette manière, l'énigmatique rapport déduit des travaux de Jacq *et al.* (1993) et de l'observation de la protoétoile Orion Irc2 sera ou non assimilé et étendu à un même type de sources.
- deux étoiles de masse intermédiaire, Cepheus E et OMC2FIR4. Crimier *et al.* (2010) ont en particulier révélé que les protoétoiles de masse intermédiaire

présentent sur de nombreux aspects, des caractéristiques médianes entre les deux extrêmes stellaires ; à savoir les protoétoiles de faible masse et les étoiles massives. Par conséquent, l'étude du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ dans ces types d'objets intermédiaires peut aider à appréhender les singularités de deutération observées entre les deux extrêmes de masses protostellaires.

Les observations et les résultats sont présentés au Chapitre 4.

Spectroscopie Infrarouge et Système expérimental

Sommaire

2.1 Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	37
2.2 L'ensemble cryogénique ultravide.	41
2.2.1 Le cryostat et son enceinte	41
2.2.2 Régulation de la température	43
2.3 Préparation des solutions	44
2.3.1 La ligne de mélange	44
2.3.2 Les solutions étudiées	45
2.3.3 Méthode de purification	46
2.4 Dispositif de croissance de couches minces	47
2.4.1 Dispositif expérimental	47
2.4.2 Croissance et étude des films de glace	48
2.5 Saisie des spectres	53
2.5.1 Le spectromètre	53
2.5.1.1 Les spectres	54

Dans ce chapitre nous exposerons, dans un cadre de compréhension suffisant à nos travaux d'intérêt astrophysique, des éléments de spectroscopie infrarouge (§ 2.1). Il sera ensuite décrit les différents éléments du système expérimental (§ 2.2). Nous discuterons également de la préparation des échantillons et des techniques utilisées dans ce but (§ 2.3). Le système expérimental consiste en un système optique cryogénique ultravide permettant la synthèse d'échantillon de glace, couplé à un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET 800. Il se compose d'un cryostat et d'une enceinte ultravide comportant un système de régulation de la température, d'une ligne de mélange, de lignes de dépôts et d'un dispositif de croissance de couches minces (§ 2.4). Le mode opératoire d'acquisition des spectres est décrit dans le dernier paragraphe (§ 2.5).

2.1 Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est décrit dans ce qui suit et s'inspire de données et d'une présentation dénichées sur le site <http://www.biophyresearch.com/pdf/ftir.pdf>.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Les solides moléculaires ont, en effet, la particularité de posséder des liaisons inter-atomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. En pratique, lorsque cette longueur d'onde (énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement provoquant une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Néanmoins toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, la théorie des groupes permet notamment de déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge. La position et l'intensité des bandes d'absorption vont dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, de leur masse ainsi que de leur environnement. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques des liaisons chimiques de ce matériau. La connaissance de ces bandes permet son identification dans de nombreux cas.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. A partir de cet instrument, un rayonnement infrarouge est émis sur l'échantillon. Le spectromètre mesure les longueurs d'onde pour lesquelles le matériau absorbe ainsi que les intensités de l'absorption. La figure 2.1 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Les spectromètres anciens analysaient le rayonnement infrarouge à l'aide d'un système dispersif. On procédait par analyse séquentielle des longueurs d'onde, en dispersant la lumière. Les appareils modernes sont basés sur un interféromètre. Toutes les longueurs d'ondes sont collectées en même temps, et sont ensuite discriminées numériquement par analyse de Fourier. Le gain énergétique est considérable, car l'ensemble du faisceau passe en même temps, il n'est pas dispersé en fonction des longueurs d'ondes.

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet (ou de marche) entre deux sources interférentes (on parle de retard optique), l'interféromètre de Michelson du spectromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge. En pratique, dans l'interféromètre, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors renvoyée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est acheminé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Pendant la mesure, le miroir mobile se déplace autour de sa position d'origine d'une distance δ entre $-l$ et $+l$. Le retard optique est $\delta = 2\sigma$. Le faisceau

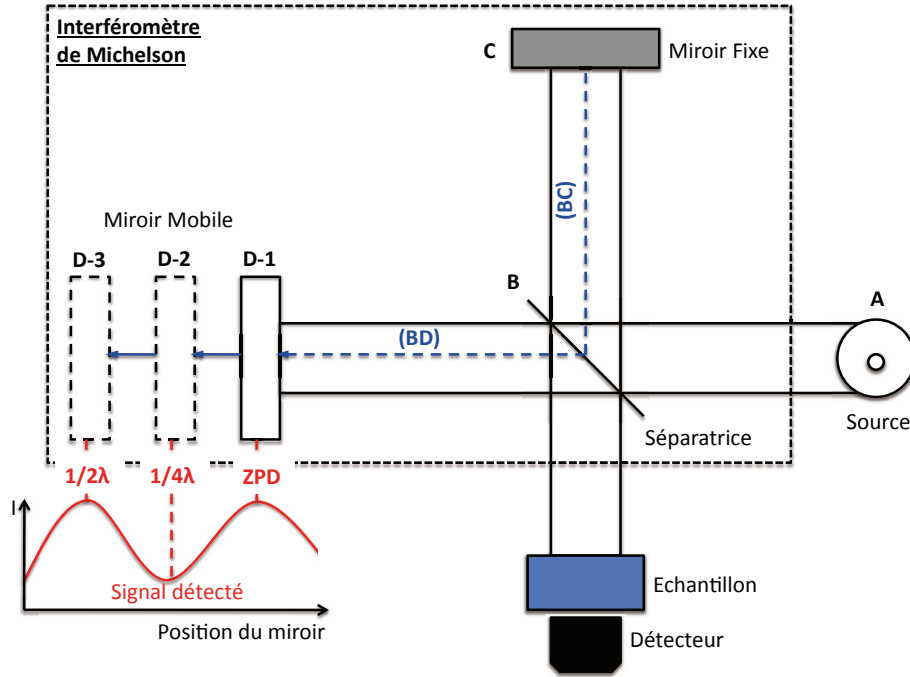


FIGURE 2.1 – Schéma d'un spectromètre à transformée de fourier.

modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau parvient ensuite sur le détecteur afin d'être transformé en signal électrique.

Pour une radiation monochromatique de fréquence ν_0 , l'intensité mesurée sur le détecteur en l'absence d'échantillon est :

$$V(\delta) = I(\nu) \cdot [1 + \cos(2\pi\nu_0\delta)] \quad (2.1)$$

L'interférogramme obtenu, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (de la différence de marche), est une sinusoïdale (plus exactement un cosinus).

Avec plusieurs raies, l'interférogramme est la somme de plusieurs fonctions cosinus de périodes différentes. L'interférogramme est donc simplement la somme de toutes les fréquences du faisceau. Il correspond à la Transformée de Fourier du spectre dans le cas idéal d'un déplacement infini du miroir. Par transformée de Fourier, on retrouve toutes les fréquences et amplitudes des raies qui ont constituées l'interférogramme (Griffiths & de Haseth, 1986) :

$$I(\nu) = \int_{-l}^{+l} V(\delta) \cdot \cos(2\pi\nu\delta) d\delta \quad (2.2)$$

En pratique, l'intégration pour obtenir l'interférogramme est faite de $-l$ à $+l$ (déplacement du miroir) et non de $-\infty$ à $+\infty$. En conséquence, l'interférogramme

est défini comme le produit de convolution¹ de l'interférogramme "infini" par une fonction carrée. Or la transformée de Fourier de la fonction carrée est une fonction du type sinus cardinal (*sinc*). Chaque raie du spectre calculé sera alors multipliée par cette fonction *sinc*. Si elle est supposée au départ infiniment fine, chaque raie sera élargie et dotée de lobes négatifs appelés pieds. Il est possible d'atténuer ces pieds et les effets de bords en le multipliant par une fonction triangle, Happ-Genzel par exemple. On parle dans ce cas d'apodisation (suppression des pieds). Les raies obtenues ont une largeur minimale qui dépend de la largeur de la fonction *sinc*, autrement dit des bornes d'intégration, $-l$ et $+l$. La résolution sera d'autant meilleure que la fonction carrée est large ; cela correspondra à un déplacement maximal du miroir mobile. Avec un nombre de fonctions cosinus conséquent et l'utilisation de fonction d'apodization, l'interférogramme se rapproche de l'interférogramme présenté sur la figure 2.2.

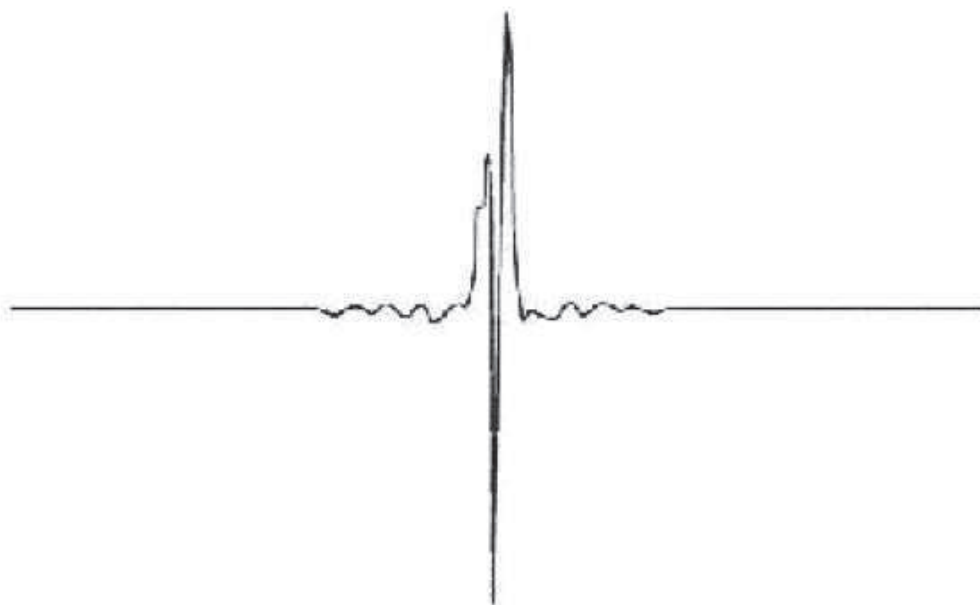


FIGURE 2.2 – Interférogramme en sortie du détecteur.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformation de Fourier (Eq. 2.2). En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon. Un exemple de spectre ainsi obtenu est illustré sur la Figure 2.3.

A partir de là, deux sortes d'informations peuvent être extraites des spectres :

1. Le produit de convolution de deux fonctions réelles ou complexes f et g , est une autre fonction, qui se note généralement « $f * g$ » et qui est définie par (Griffiths & de Haseth, 1986) :

$$(f * g)(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-t) \cdot g(t) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot g(x-t) dt \quad (2.3)$$

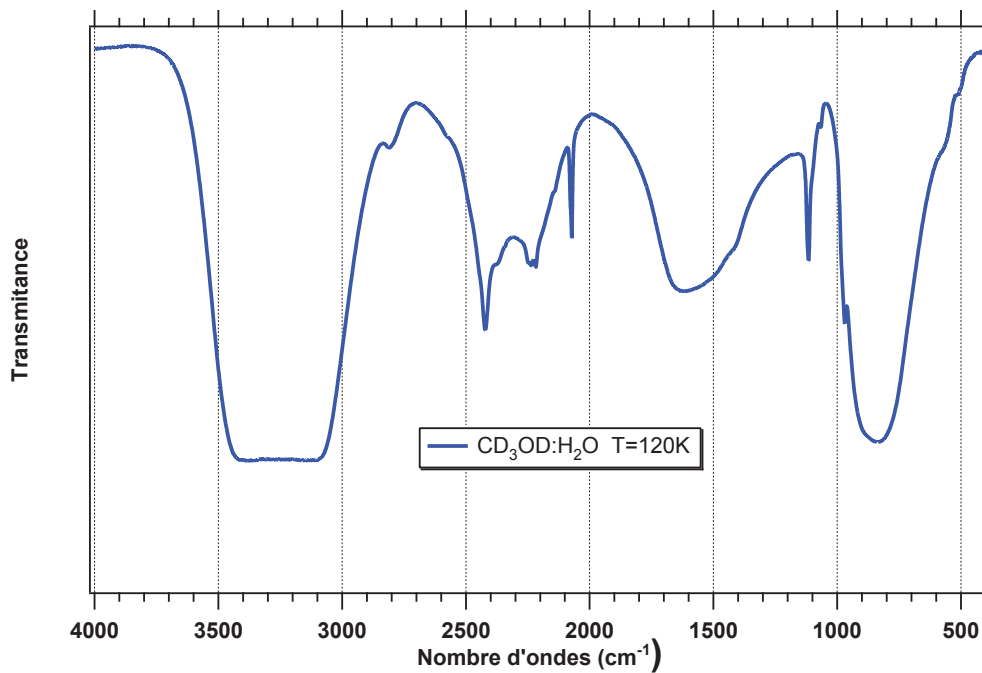


FIGURE 2.3 – Spectre infrarouge d'un mélange de glace d'eau et de méthanol à 120 K.

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption (Watanabe & Kouchi, 2008). En mesurant l'absorbance intégrée du signal caractéristique on peut, moyennant la connaissance de l'épaisseur de la couche, comparer la proportion d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons. De plus il est possible pour une même composition d'estimer l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches à l'aide d'une autre technique. Il sera alors envisageable d'établir une relation expérimentale entre intensité du signal et proportion ou épaisseur.

2.2 L'ensemble cryogénique ultravide.

2.2.1 Le cryostat et son enceinte

Un schéma du cryostat et de son enceinte est représenté par la figure 2.4. Le cryostat est à circuit fermé d'hélium (ADP cyogenics, modèle DE-202), et son enceinte ultravide (tout inox, joints cuivre CF) est maintenue sous vide par un système de pompage comportant une pompe turbomoléculaire et une pompe primaire à palettes, placées en série. L'étanchéité, au niveau des différentes brides, est assurée par

des joints cuivre CF, et par des joints inox VCR, et ce au niveau des tuyauteries d'arrivée de gaz. De plus le cryostat est composé de deux étages en cuivre : le premier enregistre une température d'environ ~ 80 K et le second peut atteindre environ 20 K. Cette dernière température est assurée via l'écran thermique (8) fixé sur le premier étage du cryostat. En effet, il protège le porte échantillon et le second étage du rayonnement thermique issu des parois de l'enceinte à température ambiante.

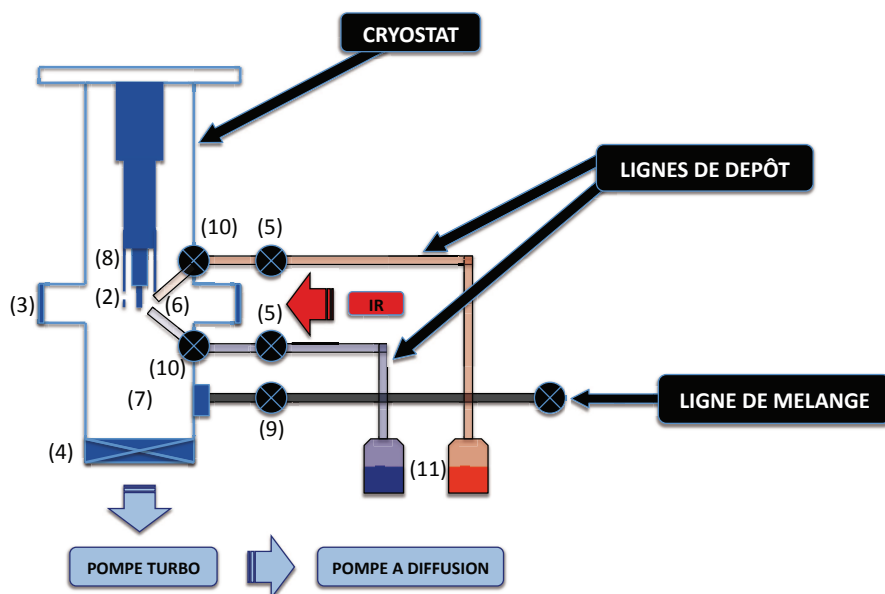


FIGURE 2.4 – Schéma du cryostat et de son enceinte.

La pression à l'intérieur de l'enceinte (7) est indiquée par une jauge thermique et une jauge à ionisation à cathode chaude (Leybold-Ionivac). Elle est également mesurée en aval de la pompe turbomoléculaire, avant la pompe à diffusion à l'aide de deux jauges : thermique (Leybold-Thermovac) et à ionisation à cathode froide (Penning). Le vide atteint dans la cellule est d'environ 5.10^{-8} mbar à température ambiante moyennant un étuvage suffisant à $\sim 80^{\circ}\text{C}$ (d'une douzaine d'heures). En dessous de 30 K le cryopompage amène la pression à $\sim 2.10^{-8}$ mbar. L'incertitude relative sur la mesure de la pression est de 10%. L'enceinte peut être complètement isolée de l'ensemble de pompage grâce à une vanne papillon (4).

Au bout du doigt froid du cryostat est fixé le porte échantillon (2) sur lequel est synthétisé l'échantillon de glace. Il s'agit d'une simple fenêtre Kbr transparente aux infrarouges (Fig. 2.5). Le contact thermique entre le porte échantillon et le doigt du cryostat est optimisé en plaçant un film d'indium écrasé entre les deux surfaces en contact. Les fenêtres de l'enceinte (Kbr ou CsI), (3), permettent le passage du faisceau infrarouge. L'étanchéité à ce niveau est maintenue grâce à un joint viton entre l'enceinte et la fenêtre. La vanne (9) autorise l'accès de gaz, provenant de la ligne de mélange, vers la cellule.

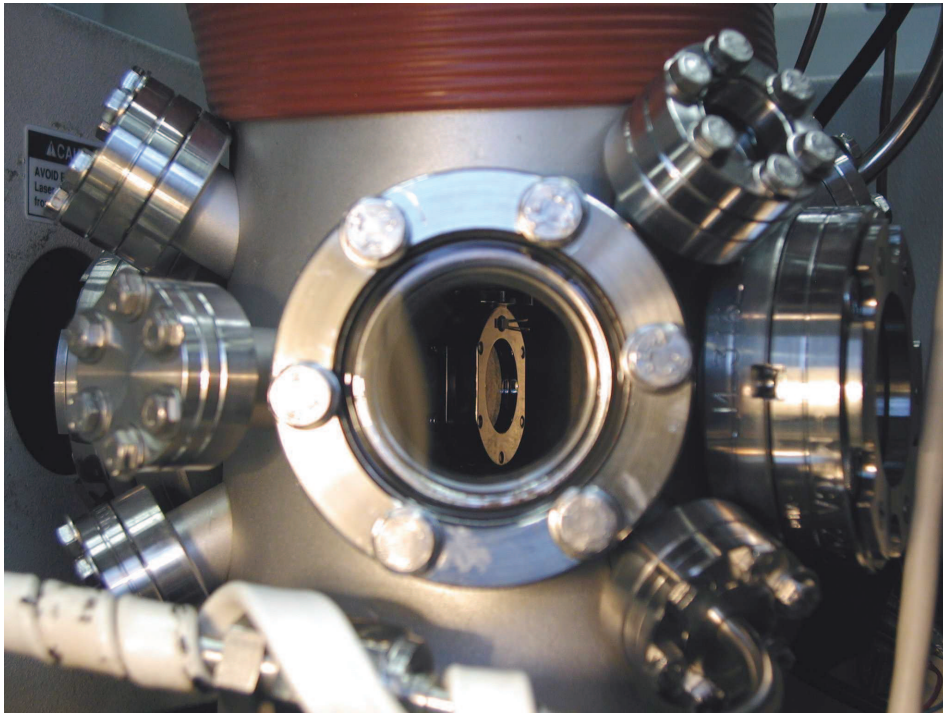


FIGURE 2.5 – Photos de la fenêtre du cryostat.

Le gaz est projeté directement sur la fenêtre refroidie du porte échantillon par l'intermédiaire d'un tube (6) situé juste après la microvanne (5).

2.2.2 Régulation de la température

L'ensemble des éléments permettant de réguler la température au niveau du porte-échantillon est décrit sur la figure. 2.6. Cet ensemble permet également de programmer des rampes de température afin d'amener progressivement et régulièrement un échantillon à une température déterminée. Deux diodes silicium, (1) et (2), et une résistance thermique (3) reliées à un contrôleur P.I.D² (Lake Shore DRC-93 CA) le composent. L'une des diodes (1) se situe juste en dessous de la résistance thermique. Étalonnée avec trois points de mesures, elle est utilisée par le contrôleur pour effectuer la régulation. La seconde diode (2) est située sur le porte échantillon et permet de faire des mesures précises de la température à ce niveau (précision ± 0.1 K, de 10 K à 400 K). Elle est étalonnée avec une bien meilleure précision.

Le gradient indiqué par les deux diodes est de l'ordre de 3 K aux alentours de 15 K et de l'ordre de 1 K lorsque la résistance thermique est utilisée pour maintenir

2. Un contrôleur PID (pour "proportionnel intégral dérivé") est un organe de contrôle permettant d'effectuer une régulation d'un système. Une consigne est donnée et une mesure est effectuée, avec une erreur ε par rapport à la consigne. Le PID permet alors 3 actions en fonction de cette erreur : une action proportionnelle (l'erreur ε est multipliée par un gain G), une action intégrale (l'erreur est intégrée sur un intervalle de temps s , puis divisée par un gain Ti) et une action dérivée (l'erreur est dérivée suivant un temps t , puis multipliée par un gain Td). Le réglage d'un PID consiste à déterminer les coefficients G , Td et Ti afin d'obtenir une mesure précise avec un minimum d'oscillation et d'oscillation de grande amplitudes autour de la consigne.

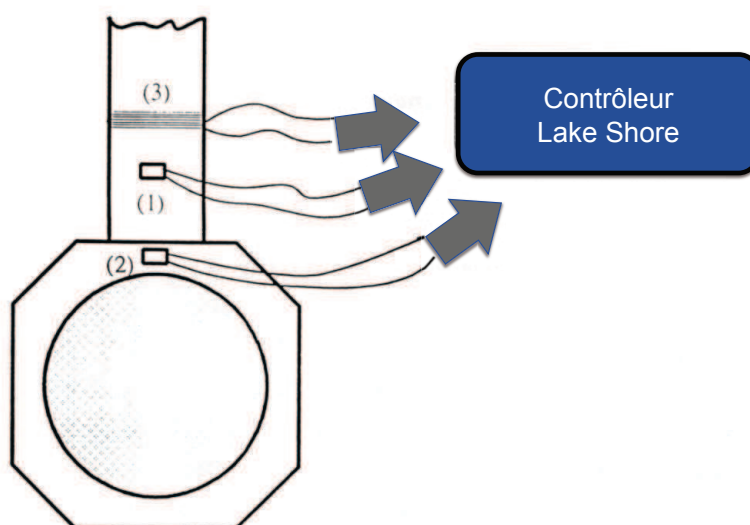


FIGURE 2.6 – Différents éléments constituant l'ensemble de régulation de la température.

une température supérieure. Cette différence s'explique par le fait que le porte fenêtre, sur lequel se trouve une des diodes (2) est soumis au rayonnement thermique, malgré l'écran. Nous estimons que la température de l'échantillon est déterminé à ± 0.5 K près, compte tenu du gradient qui s'établit. L'adéquation entre la température donnée par les diodes et celle de l'échantillon est vérifiée en remplaçant ce dernier par un cristal (méthane ou CH_4) dont les températures des transitions de phase sont très bien connues.

2.3 Préparation des solutions

Les échantillons gazeux, avant d'être condensés sur la fenêtre, sont purifiés dans la ligne de mélange ultravide (Fig. 2.7). Elle est constituée de quatre parties distinctes et isolables les unes des autres grâce aux vannes V1 et V6.

2.3.1 La ligne de mélange

Cette ligne de mélange est constituée (Fig. 2.7) :

i) d'un système de pompage qui comprend une pompe turbomoléculaire assistée par une pompe primaire à palettes. Pour décomposer les vapeurs d'huile rétrodiffusant vers la pompe turbomoléculaire, un piège à catalyse est disposé entre les deux pompes. Deux capteurs de pression, (1) et (2), situés en amont de la pompe turbomoléculaire permettent de mesurer la pression dans l'ensemble de la ligne de mélange.

ii) d'une ligne haute pression (3) permettant la connection permanente de 15

bouteilles de gaz pur avec leur détendeurs. Une vanne assure la possibilité de placer cette ligne sous vide. Celui-ci atteint dans la ligne de mélange est de l'ordre de 2.10^{-6} mbar avec les détendeurs, et de 2.10^{-7} mbar pour la ligne seule. Les connexions entre les différentes parties de la tuyauterie sont assurées par des joints VCR. Très peu utilisée dans le cadre de nos expériences, elle sert surtout de purge, le gaz libéré entraînant les gaz et les molécules adsorbées sur les parois.

iii) d'une ligne équivalente à la ligne de mélange gazeux, isolée par deux vannes V3 et V4, qui permet de connecter hermétiquement des flacons remplis de liquide (4). L'ouverture de ces deux vannes permet le pompage de la ligne et assure de fait sa purge. Très utilisée dans nos expériences c'est ici que les solutions étudiées sont débarrassées de leurs gaz dissouts. Deux capteurs de pression couvrant les gammes 0-10 et 0-1000 mbar permettent de contrôler la pression à l'intérieur du flacon.

iv) d'une partie permettant la préparation et le dosage d'échantillons gazeux (purs ou mélanges) avant de les envoyer dans l'enceinte de dépôt. Elle comprend deux ballons en verre de 1 litre et 5 litre de volume (respectivement 5 et 6). Les vannes V1 et V11 permettent le pompage alors que la vanne V8 autorise la sélection des ballons.

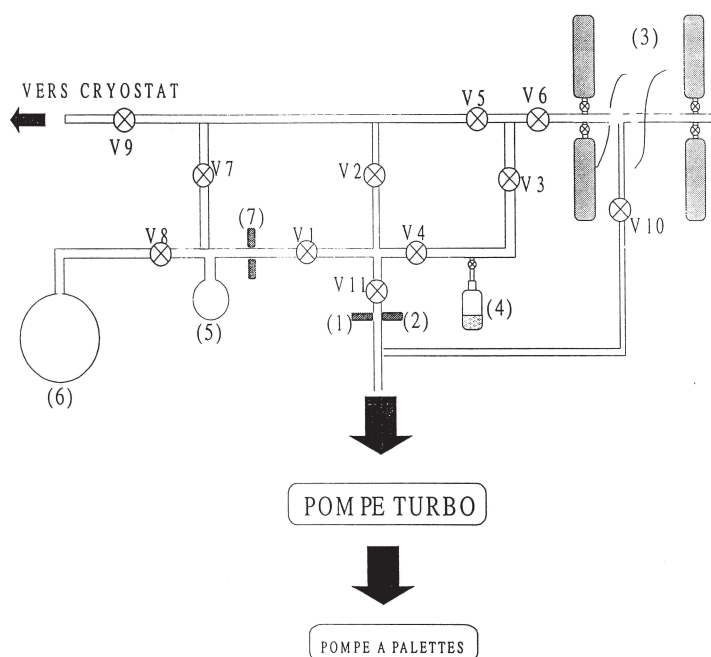


FIGURE 2.7 – La ligne de mélange.

2.3.2 Les solutions étudiées

Au cours de cette thèse, différents échantillons ont été étudiés, à savoir l'eau (H_2O), le méthanol deutéré (CD_3OD) et la méthylamine deutérée (CD_3ND_2). Les deux premières molécules existent sous forme liquide à température et pression am-

biante tandis CD_3ND_2 est un gaz comprimé liquéfié. Lorsque les molécules sont sous forme liquide, la préparation est plutôt simple. Il s'agit simplement de prélever, via une seringue, sous hotte, un volume voulu de liquide et de l'injecter ensuite dans des flacons adaptés aux lignes de dépôts (cf (11) de la figure 2.4). Ces échantillons subissent, par la suite, un traitement de purification. A l'inverse, sous forme gazeuse, comme c'est le cas de CD_3ND_2 , les échantillons sont déjà purs. Ils sont contenus dans des bouteilles de gaz de volume variable (10 grammes de CD_3ND_2 ont été livrés dans une bouteille de 0.4 L). Ces bouteilles sont alors placées directement sur les lignes de dépôts, en amont des microvannes. Comme la pression à la sortie de ces dernières (gaz comprimé) est supérieure à la pression tolérée par les microvannes, nous avons opéré une détente à la sortie. Dans ce but nous avons placé, entre la bouteille et la microvanne, un petit ballon de volume 50 ml pour, d'une part, accueillir l'échantillon gazeux sans risquer d'endommager le système, et pour d'autre part, limiter la quantité de gaz libéré à chaque nouvelle déposition. En effet, ce volume est déterminé pour, une fois ouvert, permettre aux gaz de se condenser à débit constant sur la fenêtre du cryostat, et ce tout au long de la déposition. La détente, en elle-même, consiste à ouvrir la bouteille et remplir le ballon de gaz, puis fermer la bouteille. Le ballon se substitue alors à la bouteille en tant que nouveau réceptacle de l'échantillon. La déposition peut dès lors se dérouler dans les conditions standards.

Chacun des échantillons a fait l'objet, séparément, d'une étude au préalable. Il s'agit de déterminer l'absorption infrarouge de ces glaces pures (résultat d'une condensation à basse température de ces solutions) pour déterminer dans nos propres conditions expérimentales, les vibrations fondamentales, la structure rovibrationnelle associée et les variations spectrales induites par des changements de températures, des changements de phases (transition amorphe-cristallin tout particulièrement).

2.3.3 Méthode de purification

Avant d'étudier les échantillons par spectroscopie infrarouge, et ce de manière à limiter les contaminations spectrales, ils doivent être débarrassés de leurs gaz dissouts (CO_2 , N_2 ,...). Pour ce faire, deux techniques couplées ont été utilisées : le dégazage sous vide et la solidification lente de l'échantillon. Ces opérations sont réalisées sur la ligne de mélange.

Le dégazage sous vide est utilisé à des températures en dessous du point d'ébullition atmosphérique de l'échantillon (à noter que la température ambiante est suffisamment éloignée des points d'ébullition des composés). Il est assuré par la ligne de mélange (cf § 2.3.1) sur laquelle le flacon est placé. Sous l'action du pompage, le liquide est réduit en fines gouttelettes, qui favorisent la libération des gaz dissouts. Les gaz relâchés sont éliminés par le pompage. Ce pompage assure le vide. Lorsque la pression à l'intérieur du flacon atteint la pression de vapeur saturante du liquide pure ou du mélange, la plupart des gaz dissouts ont disparu. Utilisée seule, cette méthode présente un inconvénient majeur. Il y'a en effet une perte inévitable et importante de l'échantillon provoquée par l'évaporation de la substance elle-même. Afin d'y suppléer, le pompage est assuré une fois la substance du flacon entièrement gelée. Dans cette optique, un bain d'azote liquide (gaz diazote refroidi en dessous de son point d'ébullition à 77.36 K) est disposé à proximité de l'extrémité basse du

flacon. Les gaz froids provenant du bain, abaissent lentement et par le bas la température de la solution. En conséquence la solubilité des gaz initialement dissouts (CO_2 , N_2 ,...) diminue jusqu'à leurs entières libérations au moment de la cristallisation du mélange. Cette dernière s'amorce du bas vers le haut et permet la libération vers la ligne de mélange des solutés gazeux qui seront ensuite chassés lors du pompage.

Ces cycles de gels et dégels sous vide sont répétés suffisamment (environ 3 fois) pour que la pression à l'intérieur du flacon, avant et après la cristallisation, n'évolue pratiquement plus. Cette pression correspond à l'équilibre entre la phase gazeuse du mélange et sa phase solide.

2.4 Dispositif de croissance de couches minces

Ce dispositif permet de condenser un ou plusieurs flux gazeux simultanément sur une fenêtre froide, refroidie par le cryostat, et transparente au rayonnement infrarouge. Ce dispositif a été optimisé dans la perspective d'étudier en absorption infrarouge des mélanges intimes de glaces.

2.4.1 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif de dépôt, vu en coupe horizontale, est présenté sur la figure 2.8.

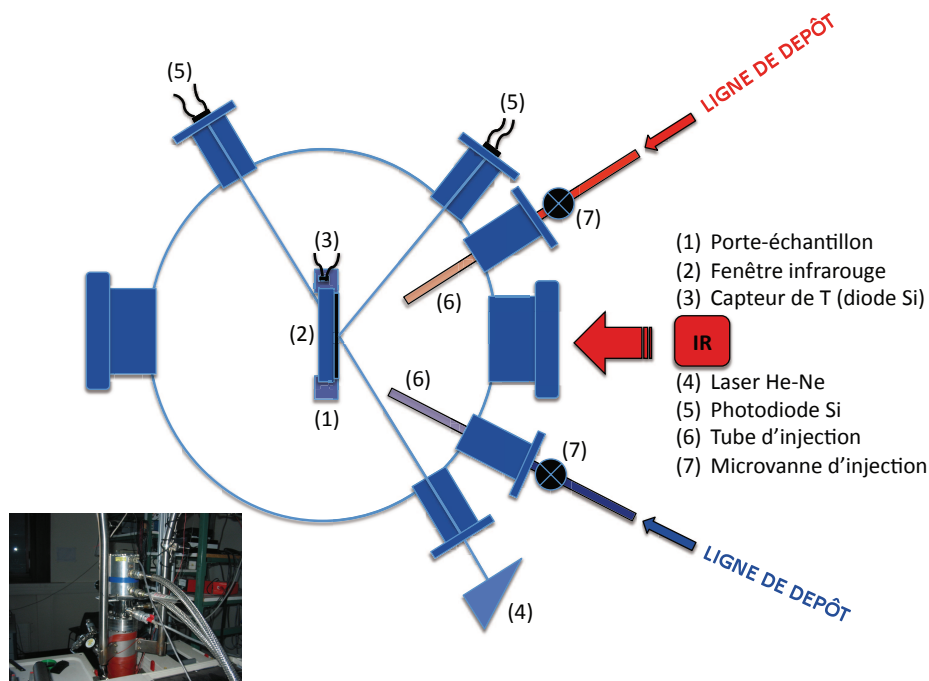


FIGURE 2.8 – Schéma du dispositif de dépôt.

A priori conçu pour condenser un seul flux gazeux, ce dispositif a été modifié

pour assurer des dépôts simultanés et l'étude de mélange. Le système est optimisé de sorte que le mélange s'opère en phase solide et uniquement en phase solide. Dans ce but, une seconde ligne de dépôt a été reliée au cryostat. Les gaz en provenance des deux lignes de dépôt sont injectés par deux tubes et se condensent sur la fenêtre placée au bout du doigt froid du cryostat. La disposition des lignes est telle qu'elle empêche effectivement tout mélange en phase gaz. Ces deux lignes possèdent à leurs extrémités de fines grilles perforées régulièrement de trous d'environ 100 μm , et ceci dans le but d'homogénéiser les dépôts. De plus, chaque ligne dispose d'une microvanne permettant de régler finement le débit de gaz, et par conséquent la vitesse de dépôt. Des vannes d'arrêt sont placées en aval de ces microvannes (cf (10) de la figure 2.4). Leur fermeture réduit les dépôts parasites provenant de l'adsorption de molécules sur les parois de la ligne. La température et la pression sont mesurées avec respectivement une diode en silicium étalonnée et une jauge à ionisation à cathode chaude; le tout relié à un contrôleur P.I.D. Une résistance chauffante placée à l'extrémité du cryostat juste au dessus du porte-échantillon permet de contrôler la température de l'échantillon.

L'épaisseur est mesurée au cours du dépôt grâce à une méthode interférométrique comprenant un laser He-Ne, et deux photodiodes qui recueillent les faisceaux transmis et réfléchis par l'échantillon. Les faisceaux laser pénètrent dans le cryostat par une bride munie d'une fenêtre transparente dans le visible (Fig. 2.9).

Les échantillons sont déposés à la température souhaitée, à une vitesse suffisamment faible ($\frac{de}{dt} \leq 10\mu\text{m/h}$ avec e , épaisseur du film) permettant d'obtenir des films de la meilleure qualité optique possible et suffisamment fins pour nos études.

2.4.2 Croissance et étude des films de glace

Cristallogenèse : La cristallogenèse est contrôlée principalement par la *vitesse de dépôt* et la *température du substrat* (e.g. Schmitt *et al.*, 1992; Jenniskens *et al.*, 1997). Ils doivent être d'une part optimisés de manière à restreindre la pollution de l'échantillon par le vide résiduel (vitesse de dépôt supérieure de plusieurs ordres de grandeur (>4) à celle des impuretés). D'autre part, ils doivent être réglés de manière à produire une structure cristallographique voulue (amorphe, cristallin..) impliquant des vitesses de dépôt suffisamment faibles et une température de dépôt ajustée.

Mesure de l'épaisseur : L'épaisseur est mesurée par interférométrie laser durant le dépôt. Nous utilisons un laser He-Ne polarisé, dont l'axe du faisceau fait un angle d'incidence, ϕ_i , par rapport à la normale à l'échantillon, de 45° . L'intensité réfléchie par l'échantillon est collectée par une photodiode durant le dépôt. La variation de l'épaisseur du film produit des franges d'interférences, qui permettent d'évaluer la vitesse de dépôt et l'épaisseur de l'échantillon.

En effet, moyennant la connaissance de l'indice de réfraction du film, n_f , à la longueur d'onde du laser ($\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$), l'épaisseur Δd correspondant à une frange d'interférence "temporelle" ou interfrange est alors donnée par (Quirico, 1995) :

$$\Delta d(\mu\text{m}) = \frac{\lambda}{2 \times n_f \times \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\phi_i)}{n_f^2}}} \quad (2.4)$$

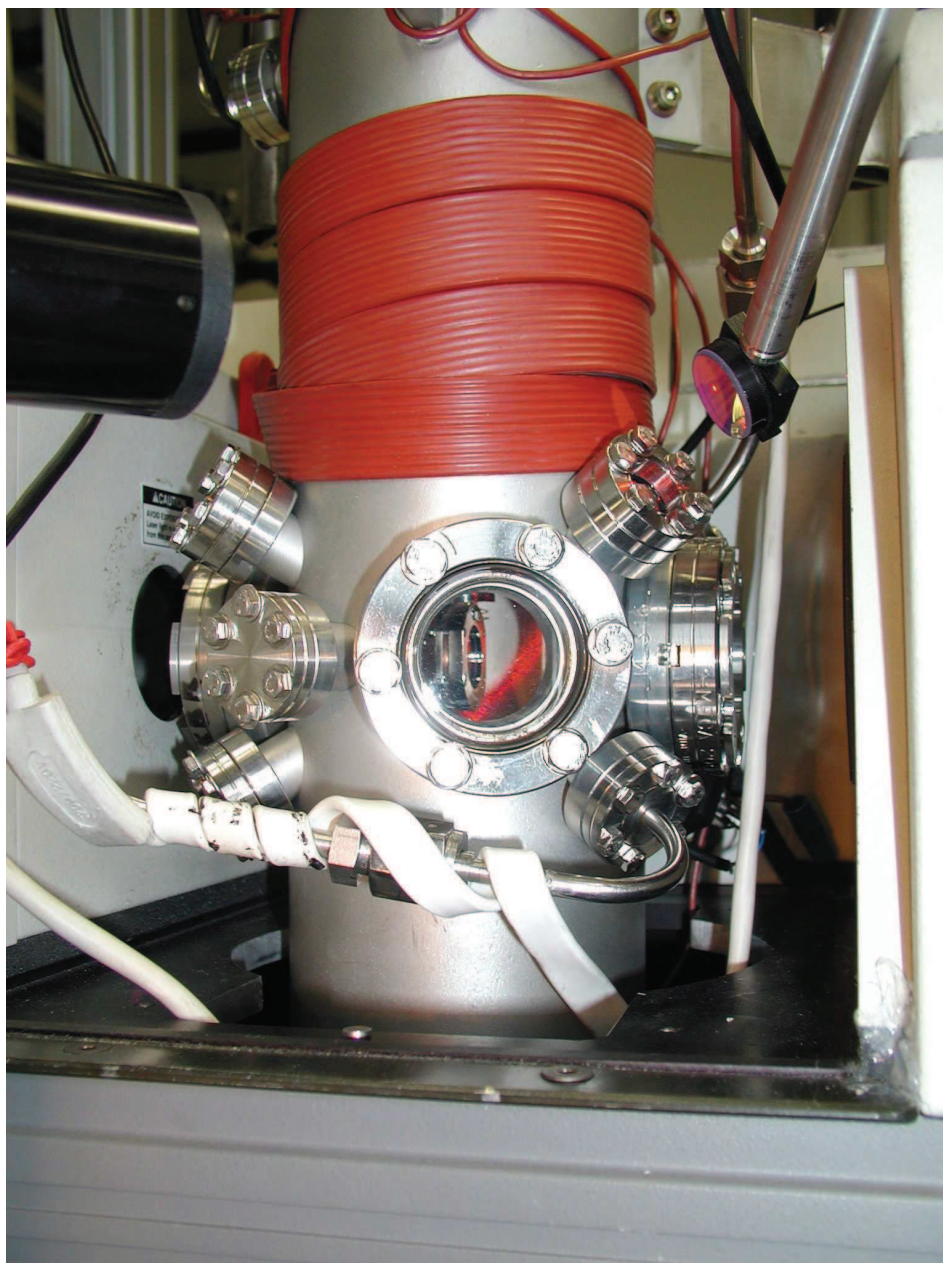


FIGURE 2.9 – Le cryostat, la fenêtre et le laser interférométrique

La précision de cette méthode dépend de la qualité optique de la couche de glace déposée. L'état de surface de la couche doit être de bonne qualité sans quoi l'amplitude des franges se réduit rapidement. Autrement dit la rugosité de surface et les défauts internes doivent être suffisamment faibles pour limiter la diffusion et permettre la conservation de la planéité de l'échantillon. Généralement le système d'interfrange est perdu pour des épaisseurs supérieures à 50 μm mais les épaisseurs de nos dépôts sont bien inférieures à cette valeur (typiquement entre 0.5 et 2 μm). Cette méthode est suffisante pour nos mesures.

Dans le cas contraire, il est extrêmement difficile d'accéder, à partir du spot du faisceau infrarouge, à une valeur précise de l'épaisseur. En raison de l'inhomogénéité de l'échantillon, les épaisseurs sondées respectivement par le laser et le faisceau infrarouge peuvent différer (position sur l'échantillon et taille de spot différentes). Mais les spectres en transmission ne comportent pas uniquement des informations spectroscopiques sur les propriétés optiques intrinsèques du matériau condensé, mais également des indications sur la qualité de l'échantillon et son épaisseur (Trotta, 1996). En effet, compte tenu de la faible épaisseur des films déposés, les faisceaux lumineux plusieurs fois réfléchis dans les échantillons sont cohérents entre eux. Ils produisent ainsi des interférences qui modifient la transmission du film. En dehors des bandes d'absorption, la présence de ces interférences produit des variations de la transmission le long de l'axe des fréquences proportionnelles à $\cos(4\pi n_f d_f \nu)$. Ces interférences spectrales sont clairement visibles sur la ligne de base (Fig. 2.13).

La mesure de la période, $\delta\nu$, de ces franges d'interférences spectrales nous donnerait alors accès à l'épaisseur du film :

$$d(\text{cm}) = \frac{1}{2 \times n_f \times \delta\nu} \quad (2.5)$$

n_f étant ici un indice moyen considéré constant sur la partie du spectre qui aurait servi à mesurer la période $\delta\nu$

Mode opératoire : La pression à l'intérieur du dispositif de dépôt est systématiquement contrôlée avant chaque nouvelle expérience. Elle renseigne sur la présence de fuites éventuelles. Elles peuvent survenir, suite à toutes interventions mécaniques (changement de joints entre les brides ou d'échantillons, nouveau montage, améliorations, ajout de système de mesure,...). La pression doit être de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ mbars à température ambiante. La qualité du vide à l'intérieur de l'enceinte est très importante afin de limiter au mieux la déposition de polluant sur le film de glace. Le vide obtenu à l'intérieur du dispositif est certes meilleur qu'un vide secondaire, mais de qualités bien inférieures aux très bons ultravides, autour de 10^{-12} mabars. Lors d'expériences longues, quelques jours typiquement, l'échantillon sera indéniablement contaminé par les quelques molécules (H_2O ,...) siégeant dans ce vide.

La température de déposition est choisie en fonction de la phase, amorphe ou cristalline que nous souhaitons obtenir pour nos échantillons. A 15 K, la plupart des glaces croissent sous une forme amorphe. Comme nous l'avons expliqué, la structure du film est également contrôlée par la vitesse de dépôt, l'angle d'incidence du tube de dépôt (e.g. Schmitt *et al.*, 1992; Jenniskens *et al.*, 1997; Stevenson *et al.*, 1999). Au cours du chauffage d'un tel échantillon, une réorganisation structurale au

niveau moléculaire s'opère progressivement, et différentes phases de glace amorphe et cristalline sont observées (e.g. Jenniskens & Blake, 1994; Jenniskens *et al.*, 1997). Les différentes phases amorphes de glace obtenues au cours du chauffage par un tel procédé présentent de nombreux défauts et une porosité variable. De plus lorsque la glace cristallise, la transformation induite est irréversible.

Par la suite, pour respecter les conditions de formation des glaces interstellaires (températures typiques du milieu froid 10-15 K et essentiellement amorphe (e.g. Draine, 2003; Gibb *et al.*, 2004), les dépôts ont été essentiellement menés à 15 K. Les films sont déposés avec une vitesse suffisamment lente $\leq 10 \mu\text{m/h}$ comme expliqué précédemment. Dans le cas d'une codéposition autrement dit d'un mélange intime en phase solide, la calibration des vitesses de dépôt est nécessaire pour contrôler la composition de la glace déposée. La vanne injectant la molécule majoritaire H_2O a été calibrée une fois, tandis que la seconde a été calibrée pour CD_3OD et CD_3ND_2 . La vitesse de dépôt a été mesurée à l'aide du système interférométrique laser (cf (4) de la figure 2.8, grâce à l'intensité mesurée en fonction du temps (Fig. 2.10).

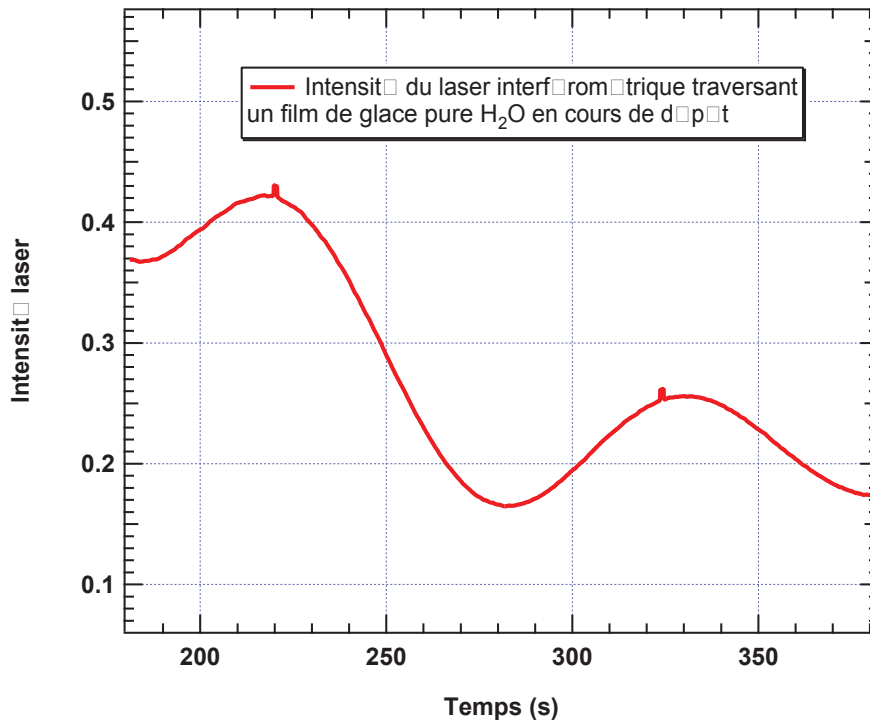


FIGURE 2.10 – Intensité du laser interférométrique mesurée au cours du temps pour un film de glace H_2O pur en cours de dépôt

La constance de la vitesse au cours du dépôt a été vérifiée en mesurant l'absorption intégrée d'une bande spectrale, et en vérifiant sa relation linéaire avec le temps. Lors de l'introduction du gaz à un débit donné correspondait une pression de gaz à l'intérieur de l'enceinte. Celle-ci a été utilisée pendant l'expérience pour vérifier le bon déroulement du dépôt, et notamment la cessation de celui-ci. En effet, en raison de l'adsorption forte des molécules le long des tuyaux, et malgré un étuvage constant, le dépôt se prolongeait généralement après la fermeture des vannes

d'arrêt en amont des micro-vannes. Pour limiter ce phénomène les vannes d'arrêt ont été disposées le plus près possible du cryostat. Ces étalonnages ne permettent cependant pas de donner une concentration précise de la glace. En effet, les coefficients de collage des molécules ne sont pas nécessairement les mêmes et peuvent conduire à un fractionnement. Afin de connaître les concentrations, il faudrait évaporer complètement l'échantillon et quantifier le rapport X/H_2O , par exemple via l'installation d'un spectromètre de masse sur l'enceinte. Un quadripôle de résolution en masse de 1 unité masse molaire a été effectivement placé sur le cryostat. Néanmoins la faible résolution en masse et la complexité des mélanges (présence de l'atome deutérium), ne permet pas de déterminer un tel rapport. D'autant plus que l'ionisation des molécules par la source d'ion peut elle même produire une chimie et un fractionnement non contrôlés. Ceci rend extrêmement difficile une quantification des concentrations dans le mélange de départ. On retiendra simplement que la concentration en CD_3ND_2 et CD_3OD était de l'ordre de quelques pourcents, les débits ayant été calibrés pour des concentrations inférieures à 2%.

L'acquisition de spectres en transmission par analyse infrarouge des films s'effectue tout d'abord au cours du dépôt, alors même que les épaisseurs des glaces évoluent. Les microvannes permettent de maintenir une vitesse de dépôt constante. Ce dépôt, dans la plupart des expériences, est définitivement stoppé avant que la bande d'absorption la plus forte du spectre ne sature. En pratique, dans les expériences de codéposition, cette bande correspondra aux modes de vibrations ν_1 et ν_3 de l'eau ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$). Une fois la déposition ou codéposition achevée, nous faisons subir à notre échantillon une évolution thermique. Dans ce but, le chauffage est initié en réchauffant le doigt du cryostat avec le contrôleur P.I.D, et ce de deux manières. La première consiste à manuellement modifier la température à l'intérieur de la cellule et acquérir pour chaque température une série de spectres. Aussi, les spectres sont saisis tous les 10 K ou aux températures souhaitées, par paliers de quelques heures à quelques jours, après s'être assuré de la stabilité en température de l'échantillon. Cela permet d'étudier entre autre l'ensemble des effets thermiques sur les spectres, les températures pour lesquelles des transitions de phase et transformations chimiques du dépôt de glaces se produisent. Il est également possible de réaliser des cycles thermiques. Le but principal est de mettre en évidence les éventuels effets de l'histoire thermique ainsi que l'ensemble des transformations réversibles ou irréversibles de l'échantillon. La seconde méthode de chauffage repose sur l'utilisation de rampes lentes et continues (0.1 K/minutes). Elles permettent de conserver des conditions de chauffage (vitesse et puissance) constantes et reproductibles d'une expérience à l'autre. Elles sont de fait bien adaptées aux études précises de cinétique. En pratique, d'une expérience cinétique à l'autre, nous nous assurons que les mélanges soient déposés dans les mêmes conditions (typiquement 15K, débits identiques). Entre autre, ce sont les microvannes qui assurent la constance des débits. Par conséquent moyennant un temps d'exposition aux gaz moléculaires identiques, les concentrations absolues sont quasi conservées d'un film à l'autre. La rampe permet ensuite d'amener précisément chaque échantillon de même constitution moléculaire à une température souhaitée, en minimisant par ailleurs les oscillations autour de cette valeur ($\Delta T_{max} \leq 0.4\text{ K}$). En pratique, la température est stabilisée et les oscillations complètement amorties après 1 minute. L'échantillon est par la suite

maintenu à cette température sur une période suffisamment longue (de quelques jours à quelques semaines) pour réaliser une étude cinétique poussée.

2.5 Saisie des spectres

2.5.1 Le spectromètre

Le spectromètre utilisé est un spectromètre commercial à Transformée de Fourier NICOLET 800. Sa résolution spectrale peut atteindre 0.1 cm^{-1} . Le fonctionnement de ce spectromètre est classique (Griffiths & de Haseth, 1986).

Pour couvrir le domaine moyen infrarouge, le système comprend une source de type globalar, une séparatrice Germanium / KBr et un détecteur DTGS, protégé par une fenêtre en KBr (Fig. 2.11).

Le banc du spectromètre est purgé avec de l'air purifié (filtrage de H_2O et CO_2 atmosphériques) de manière à minimiser et stabiliser les absorptions liées à ces deux molécules. Deux manchons en film plastique souple constituent un raccord suffisamment étanche entre le spectromètre et les fenêtres du cryostat. Ce raccord n'étant pas rigide, il ne transmet pas les vibrations du cryostat vers le spectromètre. Dans l'infrarouge moyen, un alignement dynamique, assisté d'un laser, permet de compenser les désalignements du miroir mobile en corrigeant la position du miroir fixe au cours de l'acquisition de l'interférogramme.

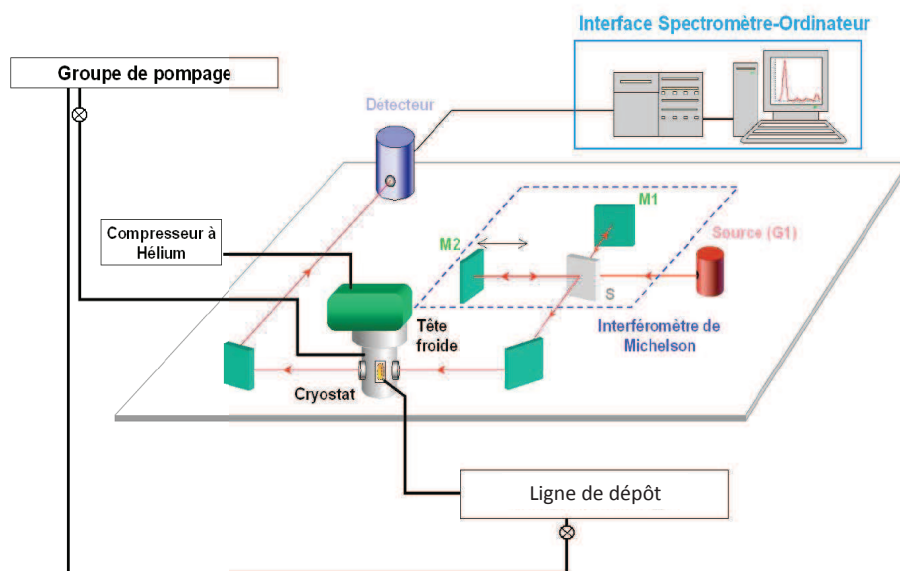


FIGURE 2.11 – Système expérimental : spectromètre, dispositif de dépôt et interface d'acquisition.

2.5.1.1 Les spectres

Avant chaque expérience, un spectre en flux du système expérimental à vide ou spectre de référence est saisi à température ambiante et à la température du premier dépôt (en principe 15 K). Lors d'expérience assez longue (plusieurs semaines) il est parfois nécessaire de prendre un dernier spectre de référence en fin d'expérience. Ces spectres de références sont plus communément dénommés "background". Les spectres en flux de l'échantillon saisis pendant l'expérience sont divisés par un des spectres de référence donnant sur la durée de l'expérience le moins de pollution spectrale (CO_2 , H_2O ,...) (généralement le background obtenu à la température la plus basse ou la plus proche de la température d'étude). Cette division fournit ainsi un spectre en transmission nettoyé de la fonction de l'instrument et du flux de la source.

La qualité des spectres (rapport signal/bruit) dépend de l'optimisation de nombreux paramètres du spectromètre : vitesse du miroir, choix des filtres numériques, diamètre du faisceau infrarouge... Chaque spectre est la moyenne statistique d'un grand nombre d'acquisition, typiquement 400 pour la référence et 100 pour les autres spectres, qui conduit à un rapport signal sur bruit de l'ordre de 2000 à 2500. Les spectres sont convertis en absorbance (A) pour l'intensité des bandes, et en nombres d'ondes (σ), exprimé en cm^{-1} pour leur position (Fig. 2.12) :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.6)$$

I : intensité ayant traversé l'échantillon (spectre de l'échantillon + spectre du système expérimental)

I_0 : intensité de la cellule à vide (spectre du système expérimental)

De plus il apparait très souvent des déviations d'intensité sur les spectres. Elles sont engendrées par des phénomènes intrinsèques ou étrangers à l'expérience et sont à l'origine de ce qui est appelée la ligne de base. En particulier, en spectroscopie infrarouge, cette ligne de base peut être la conséquence de la diffusion d'un rayonnement infrarouge causée par les hétérogénéités (défauts cristallographiques, présence éventuelle de pores...), les impuretés de l'échantillon ou tout simplement de la lumière extérieure. Elle varie plus lentement que les bandes, en faisant sa caractéristique principale. Cependant, il n'est pas évident de distinguer la ligne de base des bandes. En effet, la ligne de base peut être d'intensité très grande en comparaison à l'intensité des raies et, par conséquent, gêner considérablement l'analyse du spectre. D'autre part, son élimination par des procédés expérimentaux est difficile. De fait, il est souvent nécessaire d'utiliser des méthodes numériques pour la supprimer complètement. Ces méthodes sont généralement basées sur l'hypothèse que le spectre saisi est la somme de la ligne de base et du signal utile contenant les bandes du spectre. La correction consiste donc à estimer la ligne de base puis à la soustraire au spectre mesuré. La plupart des logiciels (tel que Fityk par exemple) et certaines méthodes proposées dans la littérature (Goehner, 1978), estiment la ligne de base par un polynôme de degré n qui passe par un sous-ensemble de points du spectre défini par l'utilisateur, dans des régions dépourvues d'absorption. Il s'agit en pratique de fonctions définies par morceaux, par des polynômes, qu'on appelle plus communément splines ou polynômes. Le modèle polynomial permet de modéliser correctement

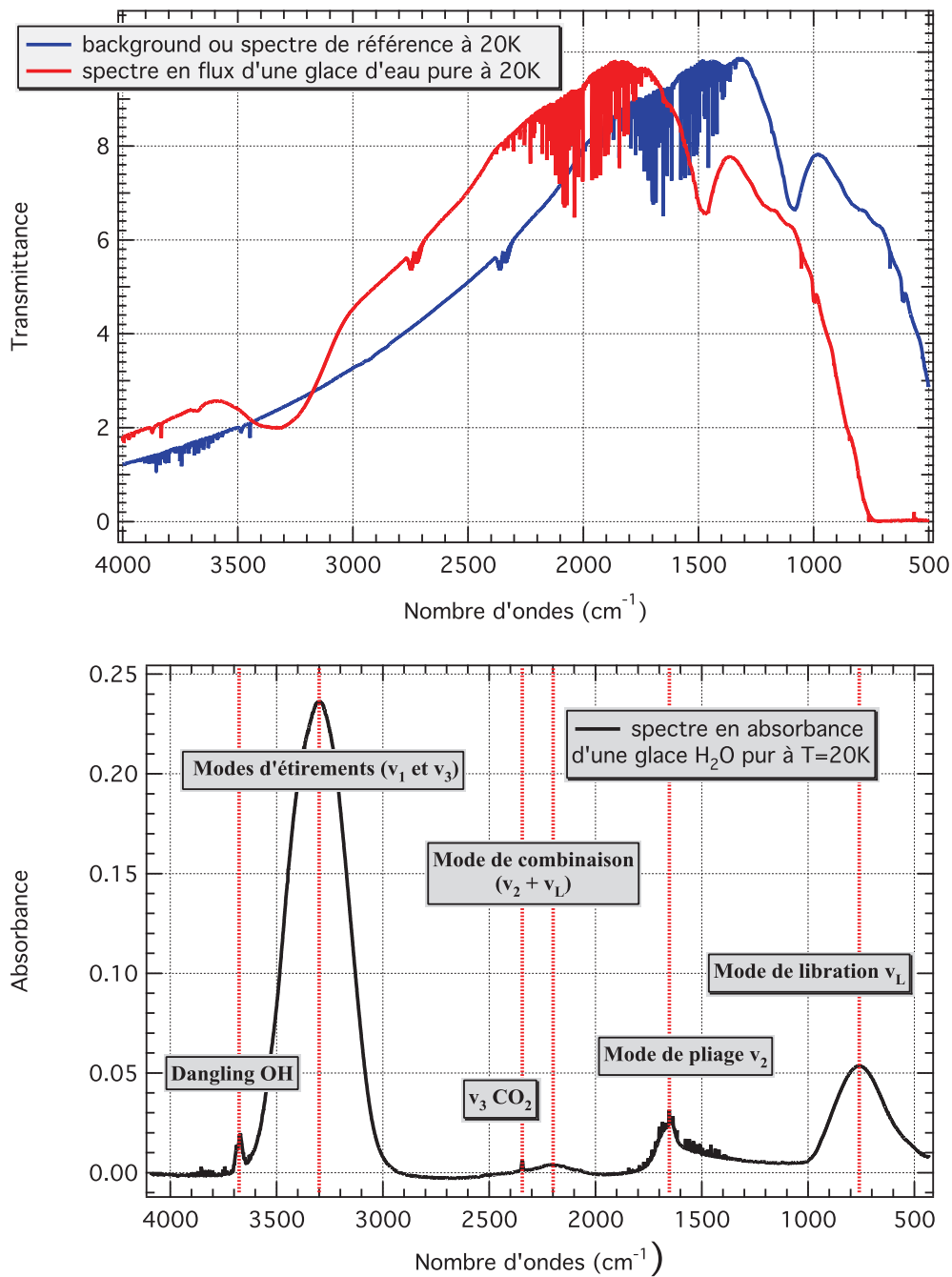


FIGURE 2.12 – En haut- Spectre en flux du système expérimental à vide ou back-ground saisi à 20 K et spectre en flux d'une glace d'eau pure enregistré à 20 K. En bas- Spectre d'un glace d'eau pure obtenu sur la gamme spectrale (4000 - 500 cm^{-1}) et acquis à 20 K. Ce spectre correspond au rapport logarithmique du spectre de référence du système expérimentale à vide sur le spectre en flux d'une glace d'eau pure à 20 K. Les différentes bandes infrarouges sont assignées et nous pouvons noter une légère contamination par le CO_2 atmosphérique. Les nombreuses signatures spectrales de la glace d'eau sont d'avantage décrits au chapitre 3, l'objet de cette figure est d'illustrer la méthode de prise de données.

la plupart des lignes de base (Goehner, 1978) et a ici été adopté. Toutes les lignes de base des spectres ont été corrigées, dans un premier temps, manuellement avec le logiciel Fityk.

Néanmoins la sélection du sous-ensemble de points n'est pas toujours évidente et constitue une étape lourde et longue (en effet, cette opération ne peut s'effectuer que sur un seul spectre à la fois, s'avérant fastidieux lorsque nous travaillons avec une séquence de plusieurs spectres). Dans ce but et pour déterminer l'erreur engendrée par de telles corrections, il a été développé sous le logiciel IGOR, en fin de thèse, une méthode permettant une sélection automatique des points. L'automatisation a consisté en la programmation d'une série d'interpolation sur chaque spectre, à l'aide de spline cubique. Chaque coordonnée de points (du spectre), par lequel passent les interpolations ou polynômes de degré 3, est pré-sélectionnée soigneusement et conservée d'un spectre à l'autre. La figure 2.13 présente un exemple de spectre, la sélection des points que nous considérons appartenir à la ligne de base seulement et non aux bandes et enfin l'estimation de la ligne de base par la méthode décrite ci-dessus et via le logiciel IGOR. Pour tenir compte des erreurs engendrées par de telles estimations, plusieurs lignes de base sont créées et une étude statistique des variations est proposée. Ce traitement est détaillé dans le Chapitre 3.

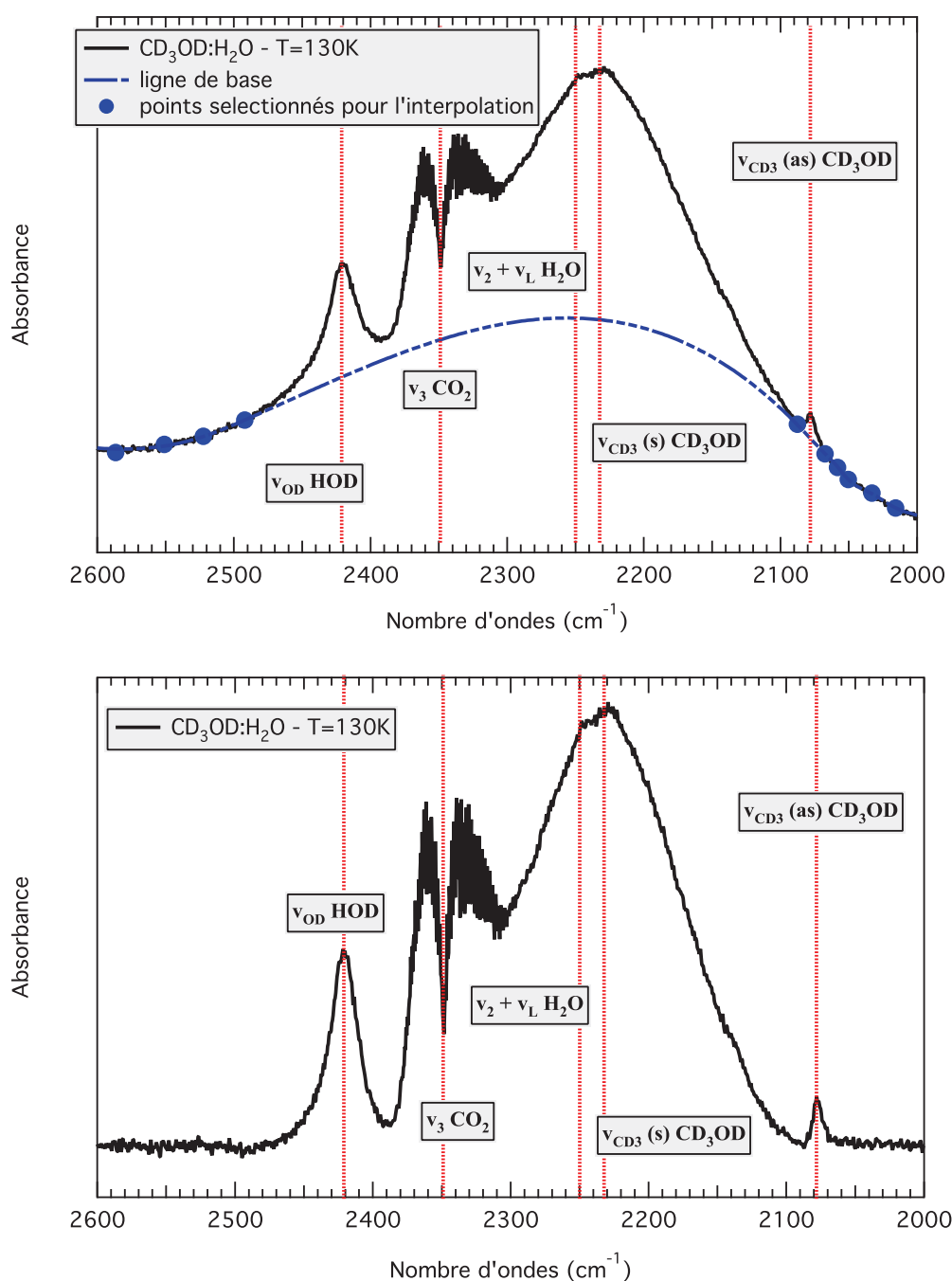


FIGURE 2.13 – Correction sous IGOR de la ligne de base d'un spectre d'un mélange H₂O :CD₃OD obtenu à 130 K. En haut- le spectre non corrigé et sa ligne de base extrapolée. La sélection des points qui a permis l'interpolation et par lesquels passe un spline cubique est montrée. Les différentes bandes infrarouges sont également assignées mais cette attribution est davantage décrite au chapitre 3. En bas- le spectre corrigé de sa ligne de base qui correspond à la différence entre le spectre non corrigé et la ligne de base.

Etude expérimentale : H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂

Sommaire

3.1 Méthodes	60
3.1.1 Traitement spectral	60
3.1.2 Des traceurs spectraux pour la cristallisation et les échanges	61
3.1.2.1 Contrôle spectral de la cristallisation	61
3.1.2.2 Contrôle spectral de l'échange	63
3.1.3 Traitement cinétique	65
3.1.3.1 Traitement cinétique du premier ordre des échanges	65
3.1.3.2 Traitement cinétique de la cristallisation	70
3.1.3.3 Temps caractéristique et énergie d'activation de la cristallisation et des échanges H/D	72
3.2 Résultats	73
3.2.1 Présentations des expériences	73
3.2.2 Glace de CD ₃ OD pure	74
3.2.3 Glace de CD ₃ ND ₂ pure	77
3.2.4 Cristallisation de la glace H ₂ O	77
3.2.4.1 La glace d'eau	78
3.2.4.2 Sensibilité des modes vibrationnels de la glace d'eau aux changements de phase de la glace d'eau	79
3.2.5 Echanges H/D dans des mélanges de glaces H ₂ O :CD ₃ OD et H ₂ O :CD ₃ ND ₂	85
3.2.5.1 État de l'art sur les échanges isotopiques dans les glaces au moment des expériences	85
3.2.5.2 Mise en évidence d'échanges isotopiques H/D dans des mélanges de glace H ₂ O :CD ₃ OD et H ₂ O :CD ₃ ND ₂	86
3.2.5.3 Cinétique des échanges H/D dans le mélange H ₂ O :CD ₃ OD	96
3.2.6 Cinétique de Cristallisation du mélange CD ₃ OD :H ₂ O	102
3.2.7 Échange et Cristallisation dans le mélange de glace H ₂ O :CD ₃ OD	107
3.3 Discussion	109
3.3.1 Manifestations spectrales du Transfert H/D dans des mélanges de glaces H ₂ O :CD ₃ OD et H ₂ O :CD ₃ ND ₂	109
3.3.1.1 Des molécules spatialement liées	109
3.3.1.2 État d'agrégation	111
3.3.1.3 Sources de mobilité protonique	112
3.3.1.4 Transfert H/D et Cristallisation : le mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$	112
3.3.2 Cinétique des échanges isotopiques et de la cristallisation en phase solide	115

3.3.2.1	Les limites de la cinétique en phase solide	115
3.3.2.2	Transfert H/D, mécanismes associés et énergies d'activation	116
3.3.2.3	Calcul quantique de la réaction d'échange entre H_2O et CD_3OD	117
3.3.2.4	État d'avancement et énergie d'activation de la cristallisation	122
3.3.2.5	Cristallisation, moteur du transfert H/D	123
3.3.2.6	Bilan de la cinétique des échanges H/D dans les glaces	126
3.3.3	Implications astrophysiques	127

3.1 Méthodes

Dans ce chapitre, il sera analysé par spectroscopie infrarouge et à basse température, via le système expérimental décrit au Chapitre 2, différentes glaces. Il pourra s'agir de glaces pures, H_2O par exemple, ou de mélanges moléculaires tels que $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$. A travers différentes expériences qui seront présentées, les processus d'échanges isotopiques H/D et/ou cristallisation pouvant se produire dans nos échantillons, seront étudiés. D'un point de vue astrophysique, l'étude en phase condensée de molécules tels que CD_3OD ou CD_3ND_2 n'est pas très pertinente. En effet, ces deux isotopomères du méthanol et de la méthylamine, s'ils existent dans le MIS, n'ont pas été détectés à ce jour. Notre but cependant, est de démontrer que des échanges isotopiques, entre l'eau et certaines molécules organiques deutérées peuvent se produire dans les glaces interstellaires. Ce mécanisme pourrait en outre permettre de comprendre une partie des fractionnements des molécules observées, mais cela implique que la substitution H/D ne puisse se produire entre l'eau et les groupes fonctionnels méthyles de ces espèces. A ce titre là et pour s'en assurer, nous avons donc choisis ces deux isotopologues deutérés plutôt que d'autres (CH_3OD par exemple) pourtant plus en adéquation avec la problématique de départ et du moins observés.

Enfin ce choix n'est pas gênant puisque les résultats qui seront données dans ce chapitre demeureront vraies quelque soit l'isotopomère deutéré du méthanol ou de la méthylamine considéré.

3.1.1 Traitement spectral

Nos spectres infrarouges, obtenus par analyse Ir de glaces pures ou mélanges moléculaires, dévoilent des bandes larges ($\sim 300\text{ cm}^{-1}$). Elles sont caractéristiques des phases condensées présentant de nombreuses liaisons hydrogènes. Pis pour les mélanges de glaces en particulier, une forte congestion spectrale, résultat d'une superposition de plusieurs bandes, est parfois observée, sur les gammes de fréquence étudiée (infrarouge moyen). La déconvolution des modes vibrationnels est par conséquent extrêmement complexe. L'utilisation d'ajustement physique (gaussien par exemple) est pour le moins périlleux.

En revanche la correction de la ligne de base est un traitement tout à fait envisageable (cf Chapitre 2). Elle demeure indispensable lorsqu'il s'agit de mesurer des

intensités aux pics, des absorptions intégrées ou de comparer des bandes vibrationnelles. Elle constitue de plus une solution palliative à l'isolation de certaines bandes ($\nu_{OD}(\text{HOD})$ par exemple), devant l'échec des traitements par ajustement.

Il devra être noté que les spectres infrarouges qui seront présentés tout au long de ce chapitre, sont déjà corrigés de leurs lignes de bases, selon la méthode décrite au Chapitre 2. Nous présentons, pour la première et dernière fois dans ce chapitre un spectre brut avec sa ligne de base générée sous le logiciel IGOR (Fig. 3.1). Cette ligne de base est ici utilisée pour isoler HOD (Fig. 3.1).

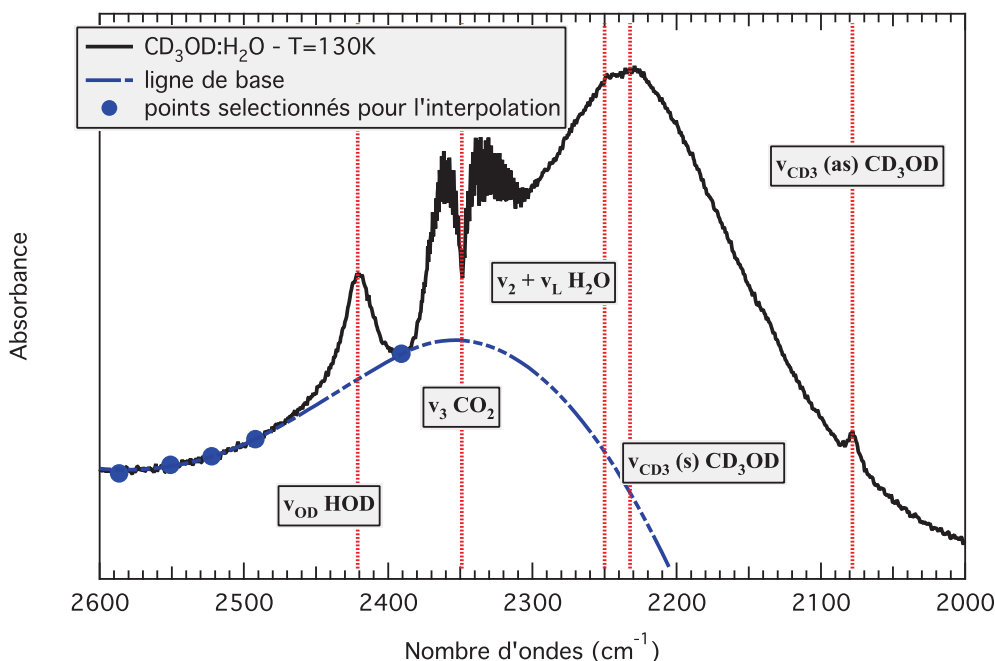


FIGURE 3.1 – Spectre IR brut d'un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ à 130 K, avec une ligne de base en bleu permettant d'isoler le mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$. La sélection des points qui a permis l'interpolation et par lesquels passe la ligne de base (spline cubique) est montrée. Nous pouvons observer sur la gamme de fréquence présentée de larges bandes superposées. Les différentes bandes infrarouges sont également assignées mais cette attribution est davantage décrite dans les pages suivantes de ce chapitre.

3.1.2 Des traceurs spectraux pour la cristallisation et les échanges

Afin de suivre les différents processus, échanges isotopiques et/ou cristallisation, se produisant dans les différents films de glace étudiés, différents traceurs spectraux sont utilisés. Ils sont rapidement présentés dans cette section.

3.1.2.1 Contrôle spectral de la cristallisation

Dans les expériences qui vont suivre, où des mélanges de glaces seront étudiés, la glace d'eau est largement prédominante. En conséquence les caractéristiques ther-

TABLE 3.1 – Les modes vibrationnels observés de H_2O en phase condensée, ainsi que leur largeur à mi-hauteur correspondante (FWHM).

Modes vibrationnels	Fréquences des modes (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})
$\nu_1, \nu_3 \text{ H}_2\text{O}$	~ 3300	~ 300
$\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$	~ 1700	~ 100
$\nu_L \text{ H}_2\text{O}$	~ 830	~ 400
$\nu_2 + \nu_L \text{ H}_2\text{O}$	~ 2250	~ 200

mododynamiques et cinétiques de cristallisation des mélanges de glaces seront proches de ceux de la glace H_2O pure. En particulier, il était attendu un comportement spectral très voisin dans le cas de mélanges à faible concentration (quelques %), tels que ceux étudiés par la suite.

La figure 3.2 décrit un spectre infrarouge typique d'une glace d'eau avec attribution des principaux modes vibrationnels. La table 3.1 donne les fréquences vibrationnelles associées à ces modes.

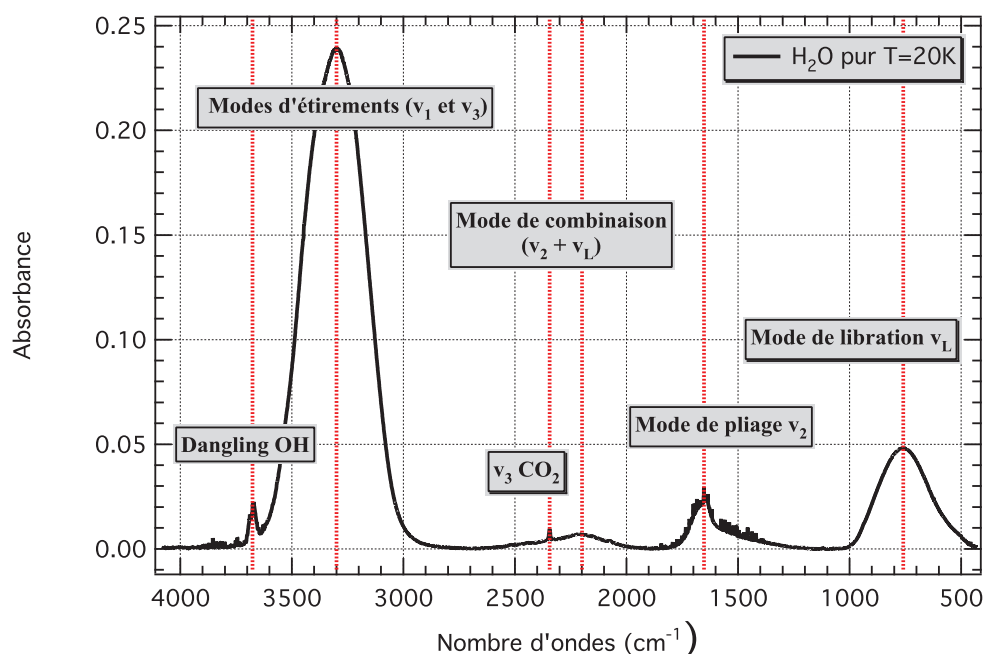


FIGURE 3.2 – Spectre IR d'un film de glace d'eau pure déposé à 20 K. Nous observons les bandes fondamentales ainsi que le mode externe de libration de la glace d'eau.

Une bande forte est observée vers 3300 cm^{-1} . Elle est due aux modes intramoléculaires de vibration d'étirement symétrique ν_1 et antisymétrique ν_3 . Un mode externe de libration apparaît sous la forme d'une bande large avec une position au pic vers 800 cm^{-1} (Fig. 3.2, Tab. 3.1). Les modes de librations correspondent à un mouvement de rotation de la molécule autour de son centre de gravité. Dans le cas de la glace d'eau, un mode est observé à basse fréquence ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) et implique le

mouvement d'au moins trois molécules d'eau. Ils sont causés par les oscillations des moments dipolaires des molécules d'eau autour d'une des directions x, y ou z à différentes fréquences dans des cônes d'angles variables (Amir, 2003). De plus, la région spectrale autour de 2300 cm^{-1} contient une combinaison de modes vibrationnels de la glace d'eau, ν_2 et ν_L . Enfin la largeur des modes fondamentaux et la présence de petites et étroites bandes vers 3650 cm^{-1} qui témoignent de liaisons libres OH dans la glace (appelées aussi "dangling" OH), indiquent que la glace est amorphe.

Certains de ces modes vibrationnels sont particulièrement sensibles à la transition amorphe-cristalline. Ils pourront par conséquent être utilisés pour suivre la cristallisation de nos mélanges de glaces où l'eau est prédominante. Ces traceurs spectraux sont :

- le mode de pliage ν_2 (e.g. Schmitt *et al.* , 1992; Schmitt *et al.* , 1989)
- le mode de libration ν_L (Hagen, 1982)
- les modes d'étirements ν_1 et ν_3 (Schmitt *et al.* , 1989)

Les figures 3.3 et 3.4 présentent brièvement les variations spectrales enregistrées sur ces modes vibrationnels au cours de la transition amorphe cristalline de la glace d'eau (cf Annexe C).

Nous reviendrons plus en détail, dans une section ultérieure sur la sensibilité de chacun de ces modes vibrationnels à la cristallisation mais aussi au changement de phases métastables de la glace.

Néanmoins, il est à noter que le mode de libration et les modes d'étirements sont les plus sensibles à la transition amorphe cristalline. De plus, dans les spectres de mélanges $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{ND}_2:\text{H}_2\text{O}$, tels que ceux étudiés au § 3.2.5.2, ces modes présentent l'avantage, à contrario de la bande fondamentale ν_2 , d'être fortement découplés des autres modes vibrationnels (caractéristiques de CD_3OD ou CD_3ND_2). De fait ils demeurent facilement isolables et surtout leur évolution spectrale ne peut être induite par les variations des autres modes vibrationnels. Ils nous garantissent ainsi un contrôle sur et uniquement sur le processus de cristallisation. **En conséquence, le mode de libration ν_L et les modes d'étirements ν_1 et ν_3 ont été retenus comme traceurs privilégiés de ce processus.**

3.1.2.2 Contrôle spectral de l'échange

Lorsque le processus d'échanges isotopiques, suivi par infrarouge, se déclenche dans les mélanges de glaces $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CD}_3\text{ND}_2:\text{H}_2\text{O}$, spectroscopiquement un nouveau mode vibrationnel apparaît autour de $2420 - 2440\text{ cm}^{-1}$, pouvant se décaler dans cette gamme de fréquence au fur et à mesure de l'échange. **Ce mode, correspondant à $\nu_{OD}(\text{HOD})$ ¹ et caractéristique de l'espèce HOD, sera par conséquent considéré, tout au long de ce chapitre, comme le traceur privilégié des échanges isotopiques.**

1. Pour un spectroscopiste, il n'existe stricto sensu que des modes normaux. Ici néanmoins, le mode vibrationnel d'étirement demeure fortement découplé en raison de $\frac{m(D)}{m(H)}=2$ (avec $m(H)$ et $m(D)$, les masses respectivement des atomes H et D).

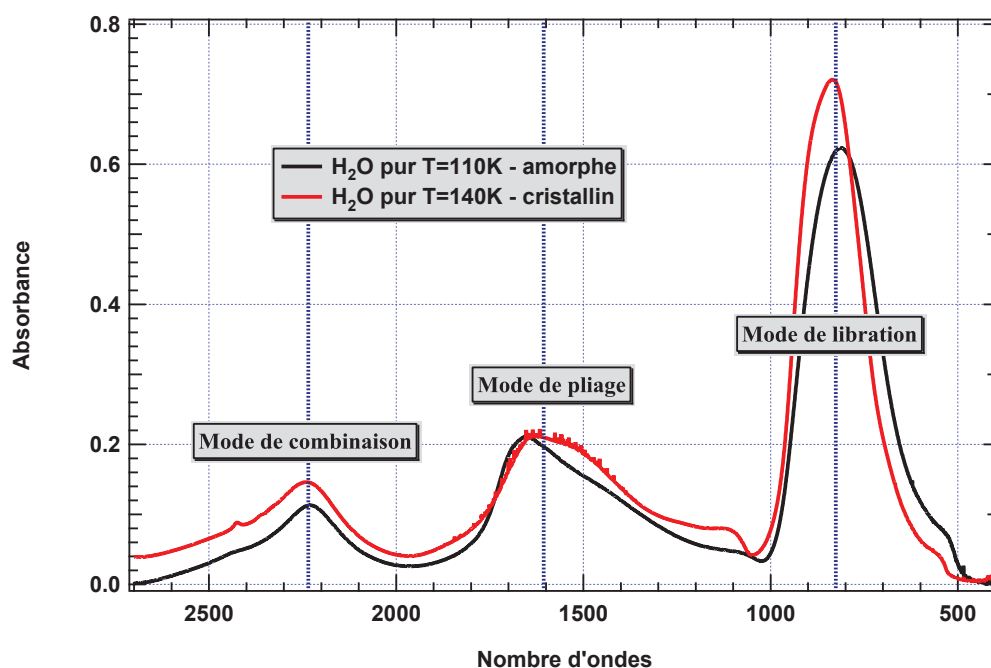


FIGURE 3.3 – Spectres IR d'un film de glace d'eau pure à 110 et 140 K. A 110 K la glace d'eau est amorphe alors qu'à 140 K elle est cristalline. On observe la bande fondamentale ν_2 ainsi que les modes externes de libration et de combinaison de la glace d'eau, avant et après la transition amorphe cristalline. A l'inverse des autres modes, le mode de combinaison, quant à lui, est très peu sensible à cette transition.

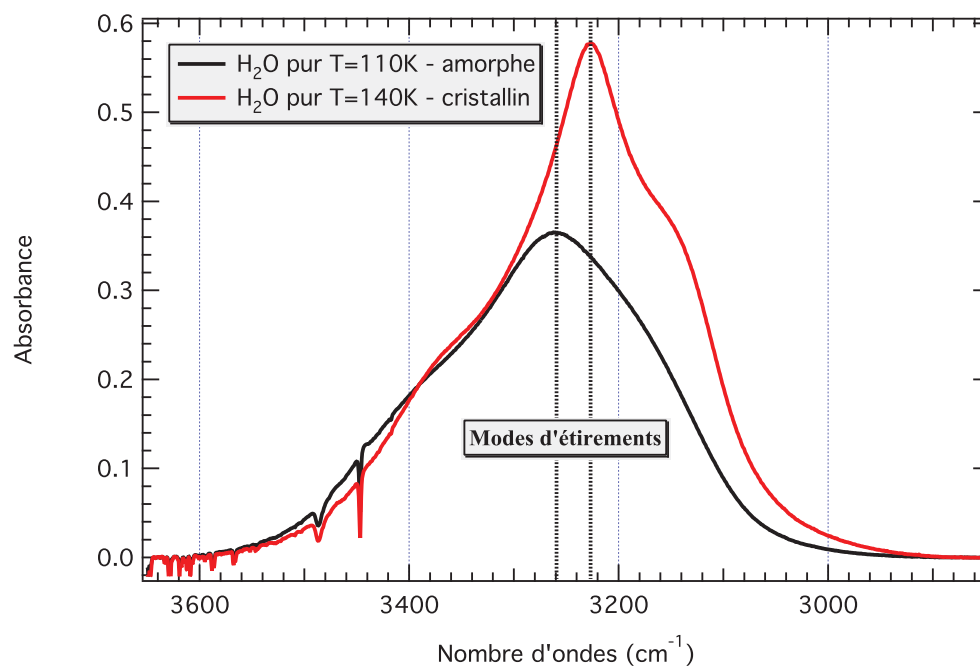


FIGURE 3.4 – Spectres IR d'un film de glace d'eau pure à 110K et 140 K. A 110 K la glace d'eau est amorphe alors qu'à 140 K elle est cristalline. On observe les bandes fondamentales ν_1 et ν_3 , avant et après la transition amorphe cristalline de la glace d'eau.

La figure 3.5 dévoile un spectre infrarouge d'un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ centré sur le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$. Ce mode apparaît et croît au cours du temps à 120 K.

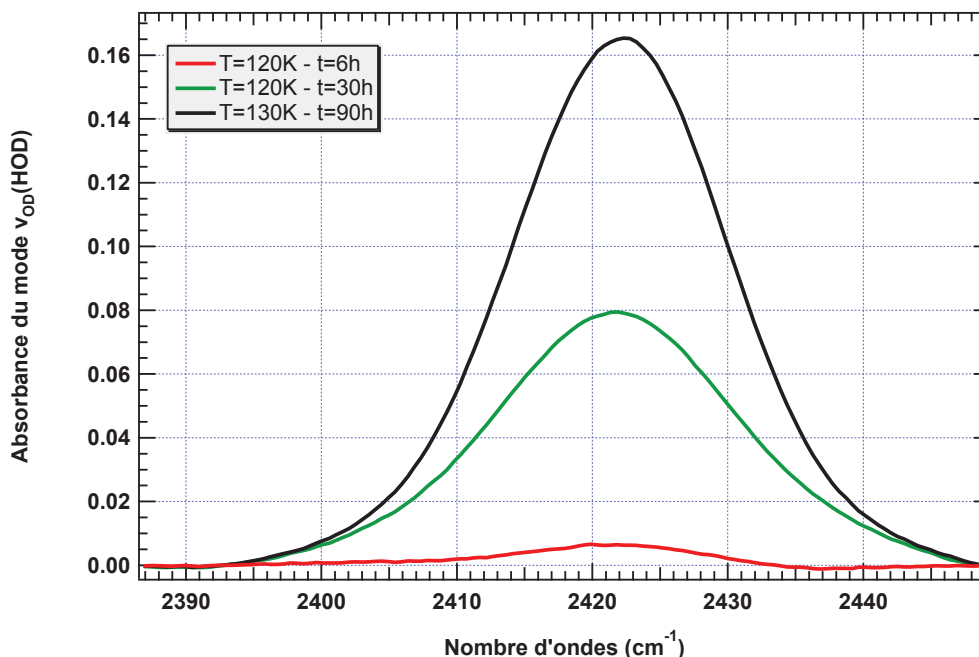


FIGURE 3.5 – Spectre IR d'un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ à 120 K centré sur le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$. On observe la croissance de ce mode au cours du temps et à température fixe.

3.1.3 Traitement cinétique

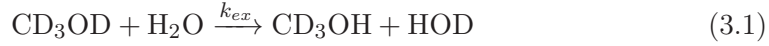
Dans ce chapitre, avec le mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$, il sera exploré la cinétique des échanges isotopiques H/D d'une part et de la cristallisation d'autre part. Le but est d'extraire de l'analyse spectroscopique infrarouge de ce mélange, les constantes de vitesse k_{ex} et k_{cr} et l'énergie d'activation E_a de ces deux processus. Dans ce but, plusieurs expériences infrarouges sur le mélange moléculaire $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ ont été menées. La description de ces expériences sera faite ultérieurement, au § 3.2.1. Dans cette section, nous revenons simplement sur les méthodes employées pour étudier la cinétique en phase condensée de ces différents mécanismes.

3.1.3.1 Traitement cinétique du premier ordre des échanges

Nous donnons premièrement le traitement cinétique associé aux échanges H/D.

Cinétique chimique de la réaction entre H_2O et CD_3OD

Les échanges H/D sont observés dans un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$. Il se produit alors la réaction non réversible :



avec k_{ex} , la constante de vitesse de la réaction 3.26, définie ici en s^{-1} .

Nous avons considéré (hypothèse) qu'aux températures d'étude la réaction inverse entre CD_3OH et HOD , autrement dit la deutération de CD_3OH est statistiquement improbable dans nos conditions expérimentales. Ces deux espèces sont en effet réparties de manière aléatoires dans une matrice de glace d'eau en large excès. En conséquence HOD transférera préférentiellement son deutérium à l'eau, qui diffusera ultérieurement au travers de la glace H_2O . La loi de vitesse de la réaction 3.26, qui lie la vitesse et les quantités de réactifs et produits présents dans le système, peut s'écrire dans ce cas :

$$v = \frac{d(\text{X}_{\text{HOD}})}{dt} = -\frac{d(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}})}{dt} \quad (3.2)$$

ou encore

$$v = k_{ex}(\text{X}_{\text{H}_2\text{O}})^a(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}})^b \quad (3.3)$$

X_{HOD} représentant la fraction molaire en HOD dans le mélange, $\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}}$ et $\text{X}_{\text{H}_2\text{O}}$ représentant respectivement les fractions molaires en CD_3OD et H_2O . a et b sont respectivement les ordres partiels par rapport à l'eau et au méthanol deutéré

Dans notre mélange, un des réactifs (ici H_2O) est en large excès ($\sim 98\%$ d'eau dans le mélange) et par conséquent sa concentration au cours du temps demeure pratiquement constante. En conséquence, la méthode d'isolement d'Ostwald (dite de dégénérescence de l'ordre) peut être appliquée. La loi de vitesse précédente (eq. 3.3) peut donc être réécrite comme s'en suit :

$$v = k_{ex}(\text{X}_{\text{H}_2\text{O}})_0^a(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}})^b \quad (3.4)$$

$$v = k'(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}})^b \quad (3.5)$$

$$k' = k_{ex}(\text{X}_{\text{H}_2\text{O}})_0^a \quad (3.6)$$

avec k' , la constante de vitesse apparente.

De plus, puisque la fraction molaire initiale en eau dans le mélange est proche de 1, nous en déduisons la relation d'équivalence suivante :

$$k' \sim k_{ex} \quad (3.7)$$

Nous devons alors supposer un ordre global b . Ici, nous avons premièrement présumé que la destruction du méthanol deutéré suit une simple loi de vitesse d'ordre 1, autrement dit que $b=1$. De là, nous obtenons la relation ci-dessous :

$$-\frac{d(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}})}{dt} = k_{ex}(\text{X}_{\text{CD}_3\text{OD}}) \quad (3.8)$$

qui par intégration conduit à

$$(X_{\text{CD}_3\text{OD}})_t = (X_{\text{CD}_3\text{OD}})_{t=0} \times \exp(-k_{ex} \times t) \quad (3.9)$$

$(X_{\text{CD}_3\text{OD}})_{t=0}$ représente la fraction molaire initiale de CD_3OD dans le mélange de glaces et $(X_{\text{CD}_3\text{OD}})_t$ décrit la fraction molaire de CD_3OD à l'instant t dans le mélange de glaces.

De plus, au cours de la réaction entre l'eau et le méthanol deutéré, à tout instant t , il y'a conservation de la matière :

$$(X_{\text{CD}_3\text{OD}})_t + (X_{\text{HOD}})_t = (X_{\text{CD}_3\text{OD}})_{t=0} \quad (3.10)$$

$(X_{\text{HOD}})_t$ constitue la fraction molaire en HOD à l'instant t dans le mélange de glaces.

$$(X_{\text{HOD}})_t = (X_{\text{CD}_3\text{OD}})_{t=0} \times (1 - \exp(-k_{ex} \times t)) \quad (3.11)$$

Nous devons alors confronter les résultats expérimentaux à la loi de vitesse obtenue après intégration. S'ils s'accordent, l'hypothèse d'une réaction pseudo d'ordre 1 est pertinente.

Extraction de la constante de vitesse k_{ex} à partir des mesures infrarouges

La méthode est basée sur l'évolution spectroscopique, à la température d'étude et au cours du temps, du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ ($\sim 2420 \text{ cm}^{-1}$), traceur des échanges H/D dans le mélange de glaces $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$.

Premièrement, l'absorbance intégrée de ce mode est directement proportionnelle à la fraction molaire en HOD . En effet, les densités de colonne des molécules dans un solide sont données par l'équation suivante (Watanabe & Kouchi, 2008) :

$$N = \frac{\cos \theta}{2\xi} \int A_\nu d\nu \quad (3.12)$$

N représente la densité de colonne (molécules cm^{-2}), θ est l'angle d'incidence du rayon infrarouge, ξ correspond au coefficient d'absorption intégré (molécules. cm^{-1}) et A est l'absorbance.

Nous devons par conséquent intégrer cette bande d'absorption en nombre d'ondes et au cours du temps. L'incertitude résultante de l'intégration de la bande infrarouge $\nu_{OD}(\text{HOD})$ est négligeable.

En revanche, la correction de la ligne de base génère une erreur importante quant à la valeur de l'absorbance intégrée de $\nu_{OD}(\text{HOD})$. Cette erreur doit par conséquent être considérée dans notre étude.

En effet l'absorbance intégrée d'une bande peut en effet être significativement altérée selon la ligne de base considérée. Dans l'optique d'identifier cette erreur, plusieurs corrections particulières de lignes de base ont été produites. Les intégrations résultantes sont notées respectivement A_p avec p variant de 1 à n et n représentant le

nombres de correction. Pour chaque temps d'acquisition, une moyenne de toutes ces absorbances intégrées est déterminée et notée $A_{moy}(t)$:

$$A_{moy}(t) = \frac{1}{n} \times \sum_{p=1}^n A_p(t) \quad (3.13)$$

Cette absorbance intégrée moyenne est adoptée pour représenter l'absorbance intégrée du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$. Nous choisissons de donner son incertitude à chaque temps, par la valeur maximale de $|A_{moy}(t) - A_p(t)|$ (Fig. 3.6). Nous aurions pu prendre l'erreur type d'une moyenne, donnée par :

$$\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (3.14)$$

où σ représente l'écart type et n la population (ici, l'ensemble des absorbances intégrées calculées pour un t donné)

mais il semble judicieux de faire ainsi compte tenue de la forte dispersion des points, observée d'une correction de ligne de base à l'autre ou même entre les points d'une même correction. La figure 3.6 montre que l'erreur n'est pas surestimée de cette manière.

En résumé, une absorbance intégrée moyenne de $\nu_{OD}(\text{HOD})$ avec sa barre d'erreur est déterminée à chaque temps d'acquisition, et son évolution au cours de l'expérience est directement proportionnelle à l'évolution de la fraction molaire en HOD dans le mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$.

D'autre part, nous avons également pris en compte la dispersion des points de mesure de l'absorbance intégrée de $\nu_{OD}(\text{HOD})$ pour la dernière acquisition expérimentale à $t = t_{max}$. Pour ce temps, l'absorbance intégrée de $\nu_{OD}(\text{HOD})$ sera notée $A_{moy}(t_{max})$. Cette dispersion est liée :

- aux erreurs sur les absorbances intégrées.
- mais également à la durée d'étude. En effet, au terme de l'expérience, les échanges isotopiques ne sont pas complètement achevés. Autrement dit, si le temps total expérimental avait été plus long, l'absorbance intégrée de la bande caractéristique de l'espèce HOD aurait continué à croître légèrement ($A_{moy}(t_{max}) \simeq A_{moy}(t_{\infty})$).

Pour obtenir des données homogènes et comparables entre elles, elles doivent être normalisées. Dans ce but, nous définissons une fraction notée, $f(t)$. Elle est calculée de la manière suivante :

$$f(t) = \frac{A_{moy}(t)}{A_{moy}(t_{max})} \quad (3.15)$$

A partir des équations 3.11 et 3.12, nous pouvons écrire $f(t)$ sous la forme (à la condition certes que la fraction suive effectivement une loi de vitesse d'ordre 1) :

$$f(t) = 1 - \exp(-k_{ex} \times (t - t_0)) \quad (3.16)$$

avec k_{ex} , la constante de vitesse de l'échange.

A partir de l'équation 3.2.1, un ajustement de la fraction en fonction du temps est donc généré sous le logiciel Igor. L'ajustement s'appuie sur la méthode des

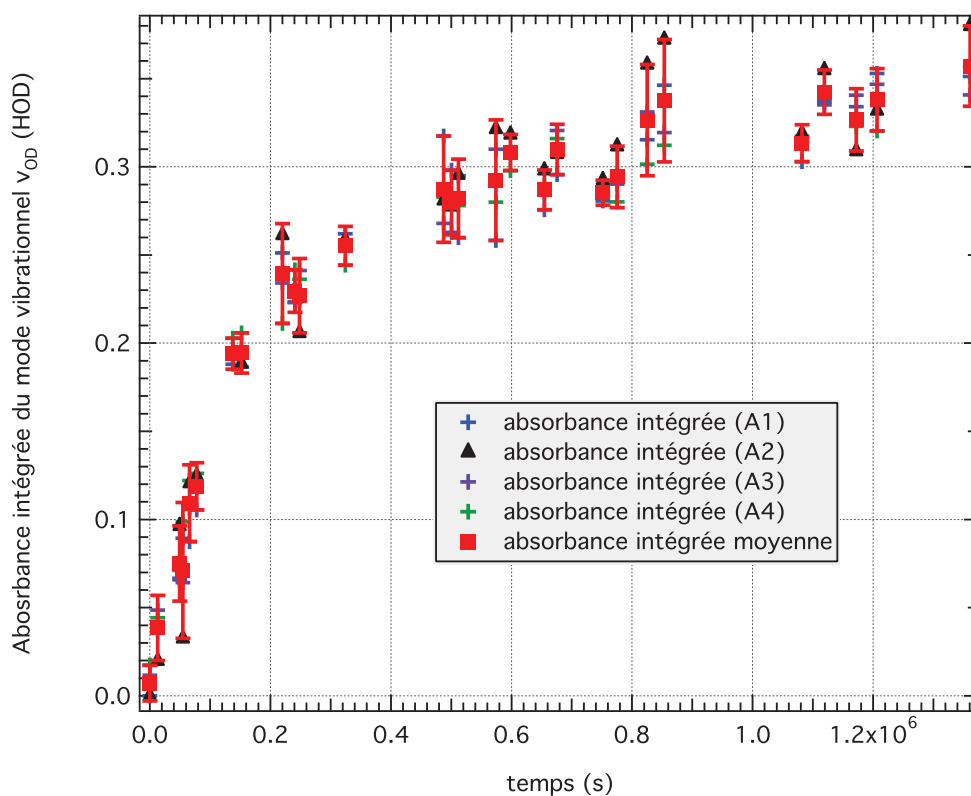


FIGURE 3.6 – Variation de plusieurs absorbances intégrées du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ à 130 K et au cours du temps. Ces différentes absorbances intégrées sont le résultat de corrections de lignes de base différentes. Pour chaque temps d'acquisition, une moyenne de toutes ces absorbances intégrées, indiquée par un carré rouge, est calculée. Cette absorbance intégrée moyenne avec sa barre d'erreur est choisie pour représenter l'absorbance intégrée du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$.

moindres carrés, en tenant compte des barres d'erreurs de chaque points de mesure. Cette méthode consiste à minimiser le χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{f - f_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (3.17)$$

f_i est la valeur mesurée, f est la valeur ajustée pour la mesure f_i , σ_i est l'erreur de la mesure f_i et $\frac{1}{\sigma_i^2}$ est le poids de la mesure f_i .

σ_i inclut les erreurs sur l'absorbance intégrée (générées par la correction de la ligne de base et la dispersion des points de mesure pour $t \sim t_{max}$).

L'erreur standard sur les paramètres d'ajustements (k_{ex} et t_0) est donnée à 1 sigma.

3.1.3.2 Traitement cinétique de la cristallisation

Le paragraphe précédent a décrit la méthode permettant d'étudier la cinétique des échanges isotopiques se produisant dans un mélange de glaces CD₃OD :H₂O, et surtout d'extraire de nos mesures infrarouges, une constante de vitesse $k_{ex}(T)$ caractéristique de ce processus. Désormais nous voulons évaluer la vitesse de cristallisation de ce même mélange de glaces. Nous donnons ici le traitement cinétique utilisé (cf. [Hage et al. , 1994](#)).

La méthode est basée sur l'évolution spectroscopique, à la température d'étude et au cours du temps, des modes vibrationnels d'étirement symétrique et antisymétrique de (ν_1 et ν_3) ($\sim 3300\text{cm}^{-1}$) du mélange de glace CD₃OD :H₂O. A la température d'étude, le mélange cristallise au cours du temps, et ce changement de phase de la glace peut être effectivement suivi à partir des modes (ν_1 et ν_3) ([Schmitt et al. , 1989](#)).

Nous émettons alors deux hypothèses. Aux températures d'études :

- le premier spectre infrarouge acquis, correspond toujours à une phase amorphe de la glace (ceci est d'autant plus vérifié pour des $T \leq 120$ K)
- et nous admettons à l'inverse que le dernier spectre est saisi pour un mélange de glace entièrement cristallin (la durée de l'expérience doit être suffisamment longue pour permettre à l'échantillon de cristalliser).

Au cours du temps, les modes vibrationnels (ν_1 et ν_3) de la glace d'eau évoluent et ils décrivent à un temps t , l'état d'avancement de la cristallisation de notre mélange. Selon (e.g. [Jenniskens & Blake, 1994, 1996](#); [Jenniskens et al. , 1997](#)) la transition amorphe-cristalline correspond à l'émergence et à la croissance de micro-cristallites au sein de notre glace à l'origine amorphe, au moins partiellement.

En conséquence, nous avons supposé que les modes vibrationnels (ν_1 et ν_3), congestionnés dans une seule et même bande (qui sera notée S), pourraient alors être décrits comme une combinaison linéaire des mêmes modes saisis lorsque le mélange de glace est supposé totalement amorphe ($t=0$) (noté A) et lorsque ce mélange est totalement cristallin ($t=\text{fin de l'expérience}$) (noté C). En résumé, on obtient, pour tout t :

$$S(t) = (1 - c(t)) \times A + c(t) \times C \quad (3.18)$$

avec $c(t)$, fraction cristalline présente dans le mélange de glace à l'instant t , et $(1-c(t))$, fraction amorphe présente dans le mélange de glace à l'instant t . De plus, $c(t)$ vérifie les relations suivantes :

$$\begin{cases} c(t=0) = 0 \\ c(t=t_{max}) = 1 \end{cases} \quad (3.19)$$

Il s'agit alors de déterminer $c(t)$ à chaque instant t , et donc d'en déduire ainsi l'évolution du taux de cristallisation dans notre mélange de glace. L'incertitude sur $c(t)$ est estimée à 10% en tenant compte de la correction de la ligne de base et des hypothèses (combinaison linéaire...).

En pratique, seules les expériences conduites dans la gamme de température entre 130 et 135 K, permettent ce type d'opération. A $T < 130$ K, l'échelle de temps expérimentale (quelques semaines) n'est pas suffisante pour permettre à l'échantillon de cristalliser entièrement. Lorsqu'il est amené à $T > 135$ K, le mélange est, au contraire, déjà impliqué dans un processus de cristallisation fortement avancé, même à $t = 0$. Nous suivons donc de manière quantitative l'évolution au cours du temps du taux de cristallisation dans notre mélange de glace. Cette évolution est ensuite ajustée via deux formes fonctionnelles :

- la première est dite fonction d'Avrami ([Hage et al. , 1994](#)) et utilisée pour décrire des processus de germination et croissance des noyaux dans un solide ([Favergeon, 2006](#)) (cf Annexe C) :

$$c(t) = 1 - \exp(-k_{cr} \times t^n) \quad (3.20)$$

avec k_{cr} la constante de vitesse de la cristallisation en s^{-n} et n , une constante réelle.

L'équation 3.20 est donc adaptée pour décrire la physique d'un processus tel que la cristallisation (cf Annexe C). Néanmoins, cette fonction découle d'hypothèses majeures. Premièrement elle suppose que la germination se produit dans le volume initial du solide et que la croissance des cristaux est isotrope. De même, la loi de germination doit être exponentielle et suivre une loi de Poisson ([Favergeon, 2006](#)). Autrement dit les germes potentiels sont supposés répartis de manière aléatoire dans le solide. Enfin, elle ne permet d'avoir accès qu'à une seule constante cinétique, k , qui ne dissocie pas les deux processus (germination et croissance). Par ailleurs, le paramètre ou coefficient d'Avrami, n , de la loi renseigne à priori sur la géométrie des grains du solide initial et la forme des germes. Selon le type de transformation (en surface ou en volume avec la diffusion), il varie entre 1 et 4 (e.g. [Hage et al. , 1994](#); [Kondo et al. , 2007](#)).

- la seconde est une fonction exponentielle utilisée dans l'analyse cinétique des réactions d'ordre 1

$$c(t) = 1 - \exp(-k_{cr} \times t) \quad (3.21)$$

avec k_{cr} la constante de vitesse de la cristallisation en s^{-1} .

A partir de ces ajustements, nous extrayons ainsi pour chaque température d'étude, une constante de vitesse, k_{cr} , de la cristallisation. Nous constaterons, quelques

paragraphes plus loin cependant (§ 3.2.6), qu'une seule des deux lois a permis de déterminer la constante de vitesse k_{cr} .

3.1.3.3 Temps caractéristique et énergie d'activation de la cristallisation et des échanges H/D

En résumé, pour chaque température d'étude, une constante de vitesse d'échange et/ou de cristallisation, $k(T)$, sera déterminée.

Premièrement, nous pouvons relier la constante de vitesses $k_{ex}(T)$ des échanges H/D ou $k_{cr}(T)$ de la cristallisation, à un temps $t_{1/2}$, appelé aussi temps de demi-vie, caractéristique de l'un ou l'autre des processus considérés. Ce temps est défini par :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k(T)} \quad (3.22)$$

Dans le cas du processus d'échange, la décomposition de CD₃OD en CD₃OH (réaction 3.26) n'est pas instantanée mais fait décroître la quantité de molécules CD₃OD en fonction du temps. La demi-vie caractérise cette décroissance en indiquant la durée au bout de laquelle la quantité de molécules de CD₃OD a diminué de moitié. Cette demi-vie moléculaire dépend de la température. Elle est aussi appelée « temps de demi-réaction ».

Dans le cas du processus de cristallisation, ce temps de demi-vie représente simplement le temps pour lequel le mélange est à moitié cristallisé.

De plus, nous avons supposé que les constantes de vitesses k_{ech} des échanges H/D et k_{cr} de la cristallisation sont reliées à T par la relation d'Arrhenius :

$$k(T) = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{k_b \times T}\right) \quad (3.23)$$

E_a représente l'énergie d'activation en kJ.mol⁻¹, A est le facteur pré-exponentiel, exprimé en s⁻¹ et k_b est la constante de Boltzman.

Le facteur pré exponentiel A représente physiquement une fréquence vibrationnelle caractéristique du processus étudié (cf. Chapitre 1, Hasegawa *et al.*, 1992). La valeur de A dépend en effet du mécanisme étudié. Dans le cas du processus des échanges isotopiques, les protons et deutérons se transférant d'une liaison O-H (ou O-D) à l'autre, à la suite d'une réorientation des molécules entre elles, A décrit une fréquence associée à ce mécanisme. Il correspond à un mode d'énergie propre attendu autour d' $\sim 10 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, soit $10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (Hasegawa *et al.*, 1992).

En utilisant l'équation 3.23, nous pouvons alors déterminer E_a (à condition d'admettre que l'énergie d'activation ne change pas au cours de l'activité des deux processus considérés) :

$$\ln k(T) = A - \frac{E_a}{k_b \times T} \quad (3.24)$$

En effet, si on trace dans un graphique les valeurs de $\ln(k)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour chacune des températures d'étude, les différents points doivent se trouver sur la droite de pente $-\frac{E_a}{k_b}$ et d'ordonnée à l'origine A .

3.2 Résultats

3.2.1 Présentations des expériences

Dans cette section nous présentons une série d'expériences dans lesquelles des films de glace pure (H_2O , CD_3OD et CD_3ND_2) ou de mélanges moléculaires ($\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$) sont condensés à basse température (entre 20 K et 110 K), via le système de codéposition décrit au Chapitre 2.

Le but est de mettre en évidence et d'étudier différents processus physiques, échanges isotopiques H/D et cristallisation, susceptibles de se produire dans ces glaces.

En pratique les gaz sont injectés dans l'enceinte du cryostat et se condensent sur une fenêtre froide transparente aux infrarouges, de manière à former un film de glace d'épaisseur micrométrique. Lorsqu'il s'agit de films représentant des mélanges moléculaires, nous distinguons :

- les glaces pures déposées l'une sur l'autre (ce sera le cas de CD_3OD et H_2O)
- des molécules (D_2O , CD_3OD ou CD_3ND_2) piégées dans une matrice de glace (H_2O).

Les vitesses moyennes de dépôt de chaque mélange de gaz sont calculées à partir des expériences de dépôt de glace pure. Elles sont déduites de la mesure de l'épaisseur du film de glace pure, moyennant la connaissance de l'indice de réfraction du solide considéré (cf Chapitre 2). Pour les expériences portant sur des mélanges moléculaires, les débits respectifs des gaz injectés sont calibrés minutieusement car ils déterminent les concentrations relatives des espèces dans le solide.

Il est à noter que dans le cas des expériences avec CD_3ND_2 , les débits ou vitesses de dépôt n'ont pas été calculés avec l'indice de réfraction du méthylamine deutéré solide mais avec celui du méthylamine non deutéré en phase liquide (1.371) ([http : //www.chemicalbook.com](http://www.chemicalbook.com)).

Nous distinguons dans la table 3.2, où une synthèse des travaux expérimentaux menés au cours de cette thèse est donnée, les expériences à visée plus qualitative de celles à visée plus quantitative (extraction de données de cinétiques). D'une expérience à l'autre, les températures, la durée de dépôt, et les concentrations relatives initiales des gaz injectés dans l'enceinte du cryostat peuvent varier. La précision et le réglage de ces paramètres dépendent de l'objectif des études et des informations à extraire.

Cela étant, Le film de glace formé sur la fenêtre du cryostat est ensuite chauffé. Son évolution, au cours du chauffage et du temps, est suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La température de l'échantillon est contrôlée manuellement ou via une rampe de température ($0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$).

La période de maintien du film à une température peut varier de quelques heures à quelques jours, principalement selon les gammes de températures pour lesquelles les processus physiques étudiés sont attendus. A température fixe, les mesures sont espacées dans le temps avec des intervalles plus ou moins courts, selon :

- la gamme de température échantillonnée

- le processus suivi
- la résolution temporelle souhaitée

Lorsque le contrôle de la température est assuré par une rampe (utilisée principalement pour des expériences de cinétiques) le film de glace est amené puis maintenu pendant des heures, jours ou semaines, à une unique température, qui sera fixée tout au long de l'expérience. Pendant cette période, des spectres infrarouges sont saisis régulièrement (en moyenne toutes les quelques heures). Ces acquisitions permettent de suivre dans le temps les différents processus physiques, échanges H/D et cristallisation.

Nous reportons dans la table 3.2, les conditions opératoires, méthodes et paramètres physiques de chaque étude expérimentale.

3.2.2 Glace de CD_3OD pure

Le méthanol deutéré CD_3OD est l'un des constituants des mélanges de glace étudiés. Son spectre infrarouge est donné ci-dessous (Fig. 3.7).

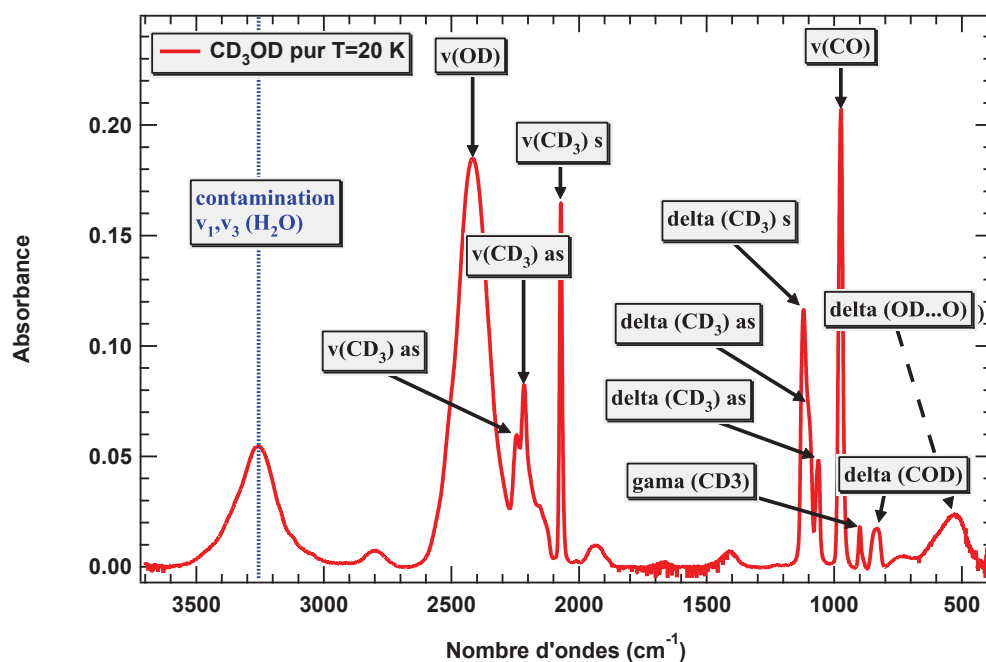


FIGURE 3.7 – Spectre IR d'un film de glace de méthanol deutéré pure déposé à 20K. Nous pouvons noter sur le spectre, avec la bande ν_1 et ν_3 de l'eau, la présence non désirée d'eau. Comme souligné au chapitre 2, notre glace de CD_3OD est contaminée par l'eau présent dans le vide résiduel, qui rappelons le est de 10^{-8} mbar.

Il est possible d'attribuer les principales bandes à partir du spectre du méthanol deutéré CD_3OD en phase liquide (Bertie, 1997) (Tab. 3.3, Fig. 3.7).

Nous analysons également les effets de la température, transition amorphe-cristalline incluse, sur le spectre infrarouge de la glace de méthanol deutéré pur. La figure suivante (Fig. 3.8) décrit ainsi l'évolution spectrale d'une glace de CD_3OD entre 100 et 160 K.

TABLE 3.2 – Descriptif des expériences

	Etude	Durée (j)	Type de glace	Molécules déposées	$T_{\text{dépos}}$ (K)	$t_{\text{dépos}}$ (min)	P (mbar)	Débit ($\mu\text{m.s}^{-1}$)	C_{relative} (%)	Chauffage	$T_{\text{étude}}$ (K)
1	qualitative	16	glace pure	CD ₃ OD	20	30	8×10^{-8}	4×10^{-3}	100	manuel	20 à 160
2	qualitative	8	glace pure	CD ₃ ND ₂	20	120	6.7×10^{-8}	1.2×10^{-3}	100	manuel	20 à 140
3	qualitative	16	glace pure	H ₂ O	20	6	4.8×10^{-6}	0.15	100	manuel	20 à 160
4	qualitative	3	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	90	30	4.8×10^{-6} 8×10^{-8}	0.15 4×10^{-3}	97 3	manuel	90 à 170
5	qualitative	7	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	110	30	4.8×10^{-6} 3×10^{-8}	0.15 1.5×10^{-3}	99 1	manuel	110 à 130
6	qualitative	15	mélange	H ₂ O CD ₃ ND ₂	20	20	4.8×10^{-6} $6.7 \cdot 10^{-8}$	0.15 1.2×10^{-3}	99 1	manuel	20 à 170
7	cinétique	21	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	20	11	4.6×10^{-6} 6.8×10^{-8}	0.14 3.4×10^{-3}	98 2	rampe	120
8	cinétique	24	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	20	11	4.6×10^{-6} 6.8×10^{-8}	0.14 3.4×10^{-3}	98 2	rampe	130
9	cinétique	12	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	20	11	4.6×10^{-6} 6.8×10^{-8}	0.14 3.4×10^{-3}	98 2	rampe	135
10	cinétique	2	mélange	H ₂ O CD ₃ OD	20	11	4.6×10^{-6} 6.8×10^{-8}	0.14 3.4×10^{-3}	98 2	rampe	140

TABLE 3.3 – Les modes vibrationnels de CD_3OD en phase solide. Le terme ν désigne des élongations de liaisons symétriques $\nu(\text{s})$ ou antisymétriques $\nu(\text{as})$, δ désigne des déformations angulaires dans les plans comme le cisaillement (scis), γ désigne l'ensemble des déformations angulaires hors du plan.

Modes vibrationnels	Fréquence des bandes (cm^{-1})
ν_{OD}	~ 2414
$\nu_{\text{CD}_3}(\text{as})$	2243, 2215
$\nu_{\text{CD}_3}(\text{s})$	2071
$\delta_{\text{CD}_3}(\text{s})$	1120
$\delta_{\text{CD}_3}(\text{as})$	1102, 1061
ν_{CO}	973
γ_{CD_3}	899
δ_{COD}	833
$\delta_{\text{OD}\cdots\text{O}}$	524

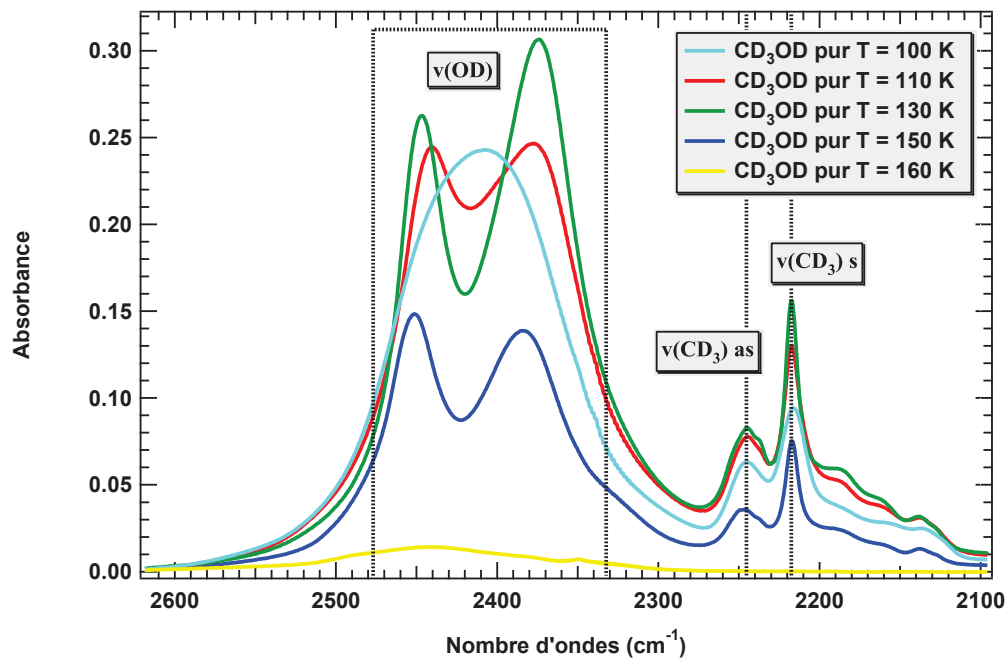


FIGURE 3.8 – Spectre IR d'un film de glace de méthanol deutéré pure entre 100 et 160 K.

De 20 à 100 K, le profil des bandes est très voisin de celui d'un spectre de CD_3OD en phase liquide. On constate de nombreuses transformations à partir de 110 K, particulièrement visibles sur le mode ν_{OD} . Il se dédouble en effet (Fig. 3.8). **Ces mutations sont consécutives à la cristallisation de la glace amorphe de CD_3OD** (e.g. [Jenniskens & Blake, 1996](#); [Jenniskens *et al.*, 1997](#); [Borget, 2000](#)).

Entre 140 et 150 K, **suite à la sublimation du film**, l'intensité des bandes décroît fortement jusqu'à une disparition totale des modes vibrationnels à 160 K.

3.2.3 Glace de CD_3ND_2 pure

La méthylamine deutérée, CD_3ND_2 , est également l'un des constituants des mélanges de glace étudiés par spectroscopie à transformée de Fourier. La figure suivante (Fig. 3.9) présente l'ensemble des modes vibrationnels infrarouge de la méthylamine deutérée sur la gamme spectrale 800-4000 cm^{-1} . L'attribution des bandes infrarouge de cette molécule est réalisée à partir de son spectre en phase gazeuse ([Levi *et al.*, 2008](#)).

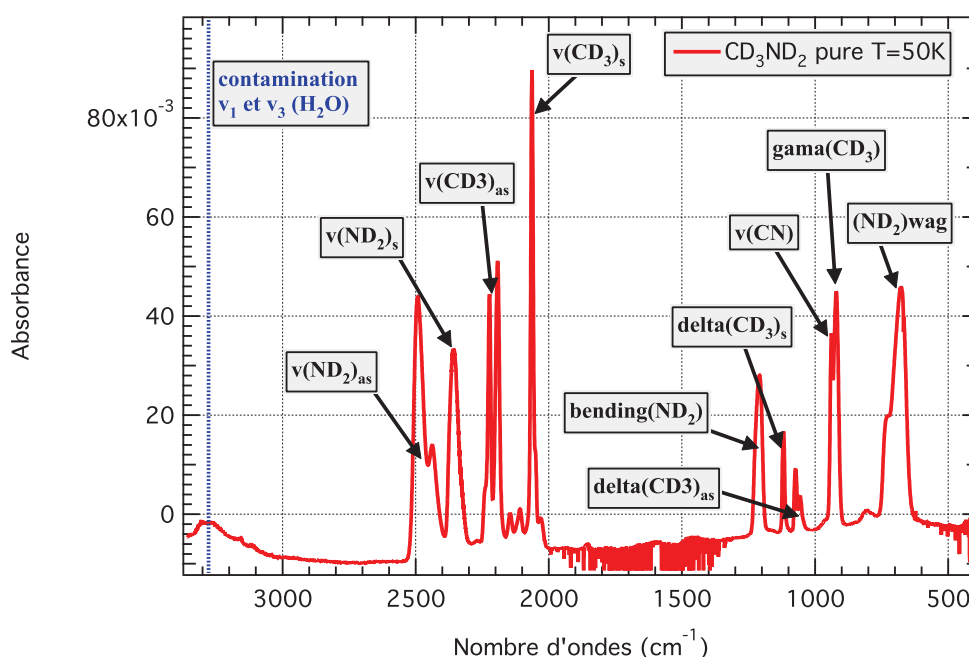


FIGURE 3.9 – Attribution des modes vibrationnels d'une glace pure de CD_3ND_2 à 50 K.

Les fréquences des modes vibrationnels fondamentaux de CD_3ND_2 sont présentés dans la table 3.4.

3.2.4 Cristallisation de la glace H_2O

Comme déjà évoqué en amont, la glace d'eau sera largement prédominante dans les mélanges de glaces étudiés. En conséquence nous allons analyser spectroscopi-

TABLE 3.4 – Les modes vibrationnels de CD_3ND_2 en phase solide. Le terme ν désigne des élongations de liaisons symétriques $\nu(\text{s})$ ou antisymétriques $\nu(\text{as})$, δ désigne des déformations angulaires dans les plans (il est parfois distingué pour des groupements de liaisons identiques le cisaillement (scis) noté également δ du balancement ou bascule noté ω), γ désigne l'ensemble des déformations angulaires hors du plan (parmi ces déformations, il est parfois différencié la rotation notée r de la torsion notée τ)

Modes vibrationnels	Fréquence des bandes (cm^{-1})
ν_{ND_2} (as)	$\sim 2492, 2439$
ν_{ND_2} (s)	~ 2359
ν_{CD_3} (as)	2223
ν_{CD_3} (s)	2107
δ_{ND_2} scis	1209
δ_{CD_3} (s)	1118
δ_{CD_3} (as)	1073, 1057
ν_{CN}	938
r_{CD_3}	920
ω_{ND_2}	601

quement un film de glace pur de H_2O .

3.2.4.1 La glace d'eau

La glace d'eau déposée hors équilibre sur un substrat froid s'observe sous différentes formes métastables, selon la température et la vitesse de dépôt, etc... (e.g. Schmitt *et al.*, 1992; Jenniskens *et al.*, 1997). Nous savons que les caractéristiques structurales des glaces amorphes dépendent des conditions de formation (température, vitesse de dépôt, substrat, etc...) (Jenniskens & Blake, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997).

En dessous de 100 K, deux phases amorphes haute et basse densité sont généralement identifiées : dénommées Iah et Ial, respectivement (Narten *et al.*, 1976; Jenniskens *et al.*, 1997). Néanmoins la phase de glace Iah observée par ces différents auteurs est en réalité une transformation de la phase amorphe Ial par l'impact du faisceau d'électrons (Jenniskens & Blake, 1994; Jenniskens *et al.*, 1997) ou de rayons X (Narten *et al.*, 1976), utilisé pour la détermination structurale (Laffon & Parent, 2006). La phase Iah n'existe donc pas en l'absence de radiations ionisantes et nos échantillons de glaces ne pourront donc pas présenter une telle structure.

Au-delà de 100 K, **une phase amorphe restreinte**, aussi noté Iar, prédomine, au sein de laquelle des cristallites de glaces cubiques coexistent avec de la glace amorphe basse densité Ial, jusqu'à sa cristallisation complète en glace cubique, et ce lorsque $T > 130$ K (e.g. Jenniskens & Blake, 1994; Jenniskens *et al.*, 1997) (cf Annexe C).

3.2.4.2 Sensibilité des modes vibrationnels de la glace d'eau aux changements de phase de la glace d'eau

Nous déterminons donc dans nos propres conditions expérimentales, la sensibilité des différentes bandes infrarouges fondamentales de la glace d'eau, aux changements de température, phase de la glace, transition amorphe-cristalline incluse (e.g. [Jenniskens & Blake, 1994](#); [Jenniskens et al. , 1997](#)).

Dans ce but, la figure 3.10 inhérite des spectres infrarouges d'une glace d'eau centrés sur l'évolution du mode de pliage ν_2 entre 110 K et 160 K.

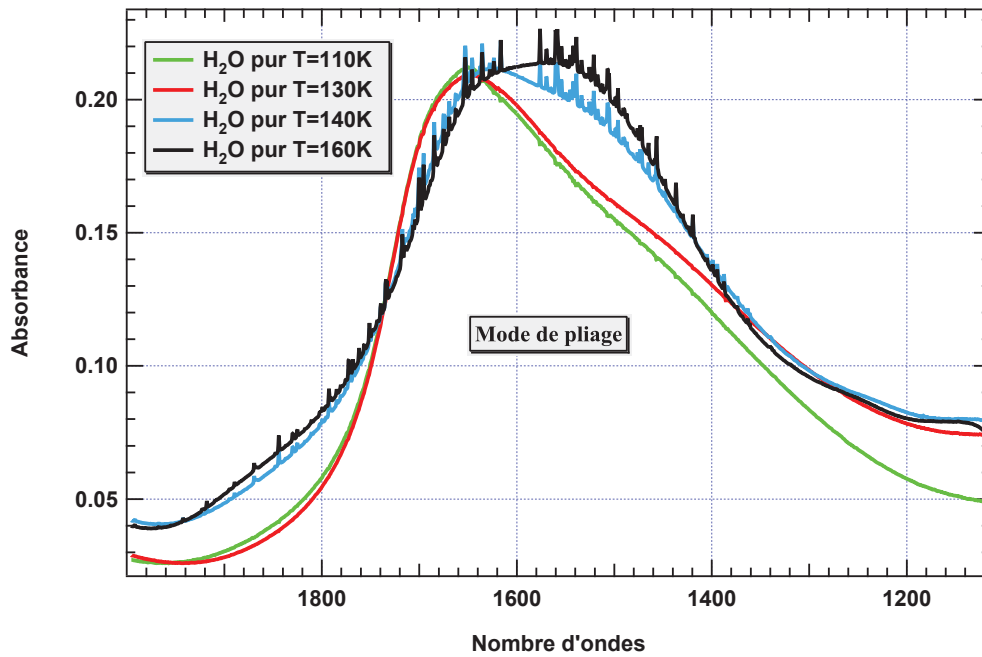


FIGURE 3.10 – Spectre IR d'un film de glace d'eau pure déposé à 20 K et chauffé jusqu'à 160 K. Nous montrons l'évolution de la bande fondamentale ν_2 caractéristique de la glace d'eau.

Sur la figure 3.10, on observe un effet de température assez discret sur le mode de pliage ν_2 jusqu'à 130 K. En revanche, ce mode subit effectivement des mutations majeures, élargissement en particulier, pour des températures supérieures 130 K. **Cette bande n'est de fait pas sensible à la transition de glace amorphe basse densité - amorphe restreinte Iar, présente entre 100 et 130 K. Autrement dit, elle ne trace pas l'émergence de micro-cristallites au sein de la glace initialement amorphe (Ial). Elle ne montre que la cristallisation définitive de cette glace Iar en glace cubique.**

Nous étudions par la suite le mode de libration ν_L et les modes d'étirements ν_1 et ν_3 . Ces bandes sont supposées être des marqueuses plus fines des changements de phases de la glace d'eau (e.g. [Hagen, 1982](#); [Schmitt et al. , 1989](#)).

La figure 3.11 montre leur évolution de 20 à 160 K.

Nous observons sur la figure 3.11 au cours du chauffage :

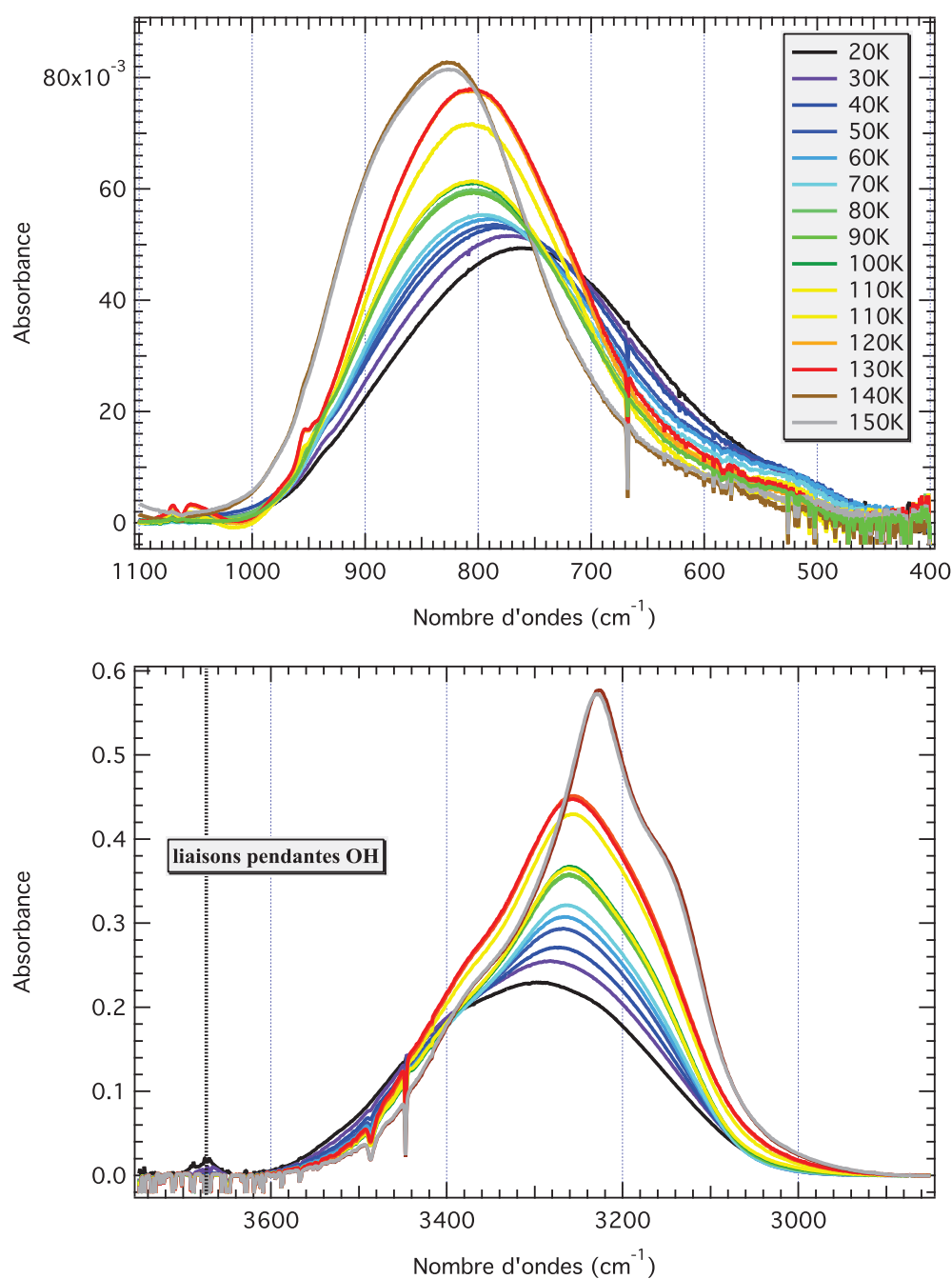


FIGURE 3.11 – En haut : mode de libration (800 cm^{-1}). En bas : modes vibrationnels d'étirement antisymétrique et symétrique ν_1 et ν_3 (3300 cm^{-1}) de la glace d'eau. Nous pouvons également observer au voisinage de 3680 cm^{-1} la bande d'étirement des liaisons pendantes OH ("dangling" OH). Cette bande disparaît à partir de 40 K.

- une disparition des liaisons libres OH dans la glace à partir de 40 K
- un déplacement induit vers les basses fréquences pour les modes ν_1 et ν_3 et vers les hautes fréquences pour le mode ν_L .
- une augmentation des intensités au pics
- une augmentation des absorbances intégrées des deux modes, au plus d'un facteur 1.75 (Fig. 3.12)
- un amincissement des deux bandes (largeur à mi-hauteur réduite)
- à partir de 140 K, un épaulement visible sur la bande ν_1 et ν_3 ($\sim 3150 \text{ cm}^{-1}$). Il accompagne la fin du processus de cristallisation de la glace d'eau. L'apparition de nouvelles bandes fines est cohérente avec la cristallisation.

Nous présentons en outre une étude spectrale détaillée de ces modes avec la figure 3.12. La position au pic (cm^{-1}) ainsi que l'absorbance intégrée de ces deux bandes ont été tracées en fonction de la température.

Sur la figure 3.12, de 20 à 40 K, l'étude de la position au pic indique un premier déplacement linéaire relativement conséquent des deux modes. Le mode ν_L se décale en effet vers les hautes fréquences (à gauche), à l'opposé de celui de ν_1 et ν_3 . Les absorbances intégrées de ces modes également tracées pour ces températures, semblent légèrement augmenter, de manière certes plus significative pour le mode ν_L . Une erreur de 4 à 5% et 2% est estimée respectivement sur la mesure des absorbances intégrées et la mesure de la position au pic.

Entre 20 et 40 K, la glace est dans une phase amorphe basse densité (Ial) (e.g. Narten *et al.*, 1976; Jenniskens *et al.*, 1995, 1997). C'est une phase métastable qui tend à se transformer avec le temps et la température. Il n'est donc pas surprenant que les modes vibrationnels ν_L , ν_1 et ν_3 évoluent au cours du chauffage.

De plus, formée à 15 K, cette glace est vraisemblablement poreuse, comme en atteste la présence sur les spectres, de la bande d'étirement des liaisons pendantes OH (Fig. 3.11). Ce sont des liaisons libres qui ne peuvent demeurer sans l'existence de pores dans notre glace d'eau. Sous l'action du chauffage la porosité de la glace décroît (Stevenson *et al.*, 1999) et les "dangling" OH disparaissent alors. La résorption de la porosité provoque une densification de la glace.

A partir de 40 K, le mouvement de ces deux modes est plus lent. Ce mouvement est d'autant plus marqué avec les modes ν_1 et ν_3 . Cela étant, leurs déplacements sont linéaires jusqu'à 70 K. De plus, concernant les absorbances intégrées des deux bandes fondamentales entre 40 K et 70 K, elles sont dans un cas constantes (ν_L) et croient linéairement dans l'autre (ν_1 et ν_3).

L'ensemble des mutations spectrales observées à partir de 40 K indique une résorption de la porosité de la glace Ial (amorphe basse densité) autrement dit sa densification qui se prolonge jusqu'à 70 K (Stevenson *et al.*, 1999).

Entre 70K et 80K, une variation importante des positions au pic des modes de vibration est mesurée. En revanche, les absorbances intégrées de ces modes également tracées pour ces températures, sont moins sensibles. Preuve en est, l'absorbance intégrée du mode ν_L est constante sur cette gamme de température. A l'inverse, elle

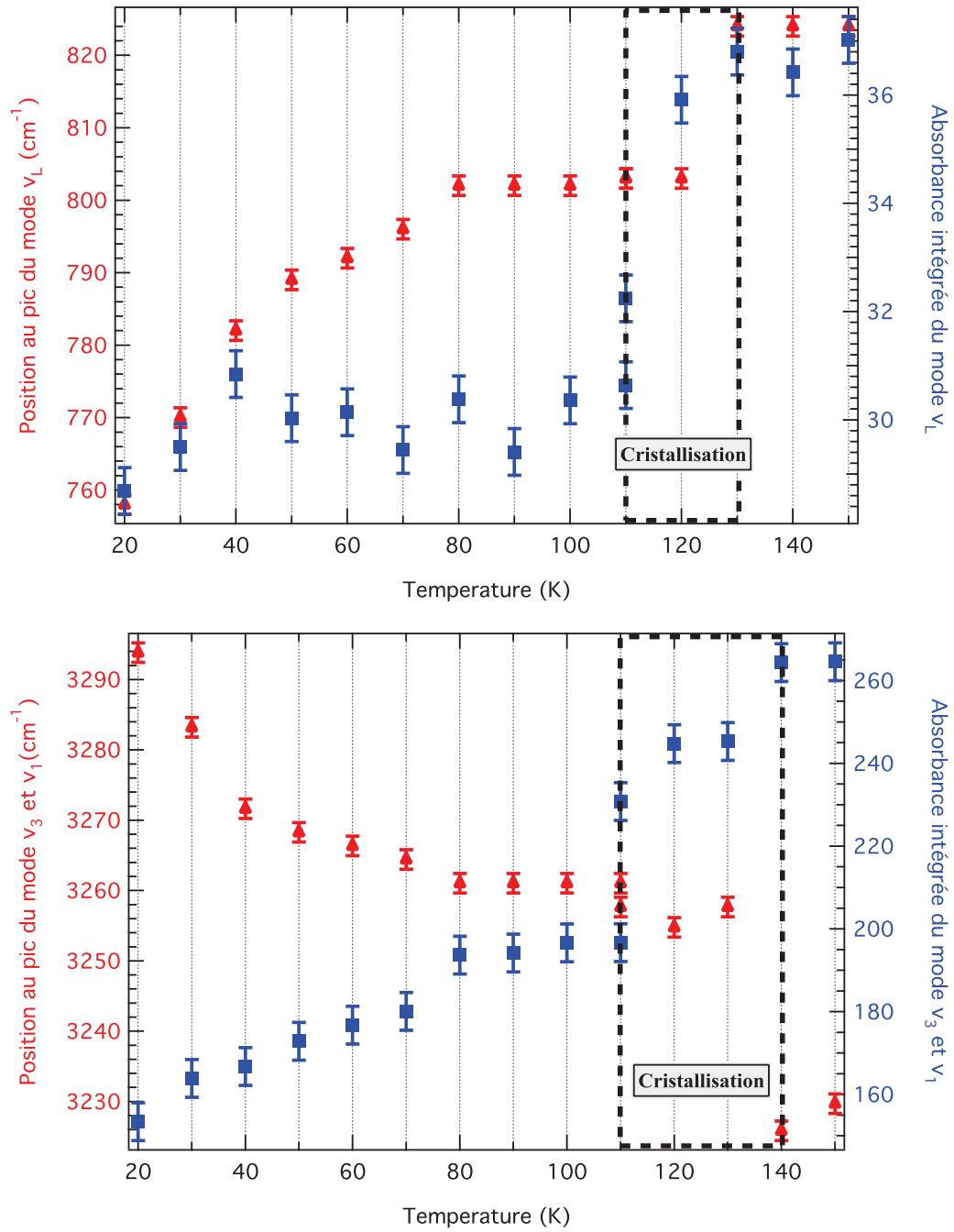


FIGURE 3.12 – Absorbance intégrée et position au pic des modes vibrationnels ν_1 et ν_3 et du mode de libration de la glace d'eau. Les zones rectangulaires en pointillées noires présentent la gamme de température sensible à la cristallisation. Une erreur de 4 à 5% est estimée sur la mesure des absorbances intégrées et une erreur de 2% est évaluée sur le calcul de la position au pic. A noter que les deux mesures à 110 K sont espacées de 8 jours.

augmente légèrement pour les modes ν_1 et ν_3 . **Entre 70 K et 80 K, les derniers pores de la glace Ial disparaissent.** De 80 à 110 K, les positions et absorbances intégrées de ces modes, ne sont pas altérées. Sur l'échelle de température décrite jusqu'à présent, quelque soit la température affichée (on fixe T), aucune évolution temporelle significative (échelle du laboratoire) de ν_L , ν_1 et ν_3 n'est enregistrée. En revanche à partir de 110 K (Fig. 3.12) si les positions des modes vibrationnels sont peu altérées, leurs absorbances intégrées croient significativement dans le temps. Les deux mesures d'absorbance intégrée à 110 K sont espacées de 8 jours et l'augmentation enregistrée est d'environ un facteur 1.05 pour le mode ν_L et 1.2 pour les modes ν_1 et ν_3 . Les zones rectangulaires en pointillés noirs (Fig. 3.12) indiquent la gamme de température pour laquelle les modes enregistrent les plus grandes mutations. Les modes ν_1 et ν_3 sont particulièrement affectés. Leurs absorbances intégrées augmentent jusqu'à 140 K, d'un facteur 1.35 (par rapport à la première mesure à 110 K). Pour le mode ν_L , l'absorbance intégrée semblait définitivement constante à partir de 130 K et l'accroissement effectif constaté se mesurait autour d'un facteur 1.15 (par rapport à la première valeur à 110 K). En ce qui concerne la position aux pics, une migration conséquente et consécutive au mouvement des absorbances intégrées, est dénotée à la fois sur les modes ν_1 et ν_3 (déplacement vers les basses fréquences) entre 130 K et 140 K et sur le mode ν_L (déplacement vers les hautes fréquences) entre 120 K et 130 K.

Les évolutions spectrales observées à partir de 110 K dénotent d'un changement de phase de la glace, correspondant à l'émergence de micro-cristallites au sein de la glace initialement amorphe (Ial). Cette nouvelle structure de glace d'eau est dite glace amorphe restreinte, aussi noté Iar. Une fois la germination amorcée, la taille de ces micro-cristaux augmente au cours du temps. Cette croissance est favorisée plus la température est élevée. L'ensemble des germes cristallins se joignent jusqu'à former une seule et même entité homogène et cristalline, aux alentours de 140 K : la glace a cristallisé et s'est complètement transformée en phase cristalline cubique.

En conclusion, l'analyse de nos spectres de la glace d'eau pure a révélé que le mode de pliage n'est sensible qu'à la toute fin du processus de cristallisation, processus par ailleurs gelé autour de 140 K. Ce mode, de plus, ne trace pas les différentes structures métastables observées au cours du chauffage. A contrario, les modes d'étirements et de libration décrivent, plus ou moins dans son intégralité la transition amorphe-cristalline, mais également la porosité de la glace amorphe Ial. Malgré tout, les variations spectrales les plus importantes sont enregistrées lorsque la glace cristallise. Elles sont observées de 110 K à 140 K avec les modes d'étirements tandis que la bande librationnelle, traceuse moins fine suit ce processus de 110 K jusqu'à 130 K. Puisque la cristallisation s'opère au-dessus de 100 K (Jenniskens & Blake, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997) à l'échelle du laboratoire, nous suspectons que la sensibilité des traceurs infrarouges utilisés ne soit pas suffisante pour signaler le démarrage effectif de ce processus.

Les variations spectrales (augmentation d'intensité, décalage en fréquence) (Fig. 3.11) sont effectivement liées aux changements de phase de la glace. Elles sont engendrées par :

- une modification de l'environnement autour des molécules. Elle est causée par la réorganisation structurale et moléculaire de la glace. Cette modification peut entraîner un déplacement en fréquence des pics vibrationnels de ces dernières. En effet, l'environnement d'une molécule peut provoquer une augmentation ou diminution légère de la position de ses niveaux vibrationnels. Ces variations demeurent somme toute légères, parce que les interactions intermoléculaires sont faibles par rapport aux interactions intramoléculaires (Quirico, 1995).
- de l'augmentation de la force des dipôles consécutivement au changement de phase de la glace et plus précisément de l'effet spectroscopique de la liaison hydrogène. Les molécules se réarrangent au cours du changement amorphe-cristallin de façon à maximiser la cohésion dans l'échantillon. Les défauts dans la glace disparaissent progressivement. Les liaisons hydrogènes résultantes sont alors plus fortes. Elles induisent une élongation de la liaison X-H ou X-D, causé par le transfert de charge, ce qui provoquent un accroissement en intensité des bandes vibrationnels (e.g. Cavillon, 2004; Maréchal, 2011) et un décalage des modes vibrationnels d'étirements, de quelques dizaines pouvant même atteindre des centaines de cm^{-1} , vers les bas nombres d'ondes (Cavillon, 2004). Nous pouvons observer (Fig. 3.12) qu'au cours des changements de phase de la glace d'eau, la bande caractéristique de la fonction hydroxyle de la molécule H_2O meut de 3290 cm^{-1} à 3230 cm^{-1} . Ce mouvement est probablement fonction du degré d'association des liaisons O-H avec les liaisons hydrogènes.

L'augmentation de l'absorbance intégrée est en revanche plus problématique. D'après l'équation 3.12, les absorbances intégrées sont directement proportionnelles aux densités de colonne des molécules. Or aucune espèce n'est créée au cours des changements de phase de la glace. Un accroissement d'environ un facteur 1.3 pour le mode ν_L et d'environ un facteur 1.75 pour les modes ν_1 et ν_3 est pourtant noté. En premier lieu, cette augmentation entre 20 K et 80 K doit être attribuée à la décroissance de la porosité de la glace amorphe basse densité Ial au fur et mesure du chauffage. Cette résorption de la porosité se prolonge jusqu'à 80 K, et peut même perdurer jusqu'à 90 K d'après Stevenson *et al.* (1999) bien que cela ne soit pas observé avec nos traceurs infrarouges. Cette résorption engendre surtout une augmentation de la densité de la phase amorphe métastable (la densité de la glace Ial est de 0.94 g.cm^{-3} d'après Narten *et al.* (1976) ou Jenniskens *et al.* (1995)). La concentration demeurant alors plus importante pour un même volume sondé par le rayonnement infrarouge, l'absorbance intégrée augmente logiquement. Au dessus de 100 K en revanche, la glace n'est plus poreuse. Pourtant l'absorbance intégrée croît, certes au fur et à mesure du chauffage, mais également à température constante. Cette augmentation est sans doute liée à :

- l'orientation des moments dipolaires en fonction de l'environnement cristallin. La transition amorphe cristalline, marquée premièrement par la germination et la croissance de micro-cristallites, et deuxièmement par l'agen-

cement et l'orientation des cristallites originelle du dépôt (le dépôt de glace d'eau est en effet probablement polycristallin, avec des cristallites orientés aléatoirement), ordonnent les dipôles de l'eau. Spectroscopiquement, une modification des forces d'oscillateurs de bande au cours de cette transition est observée et responsable de l'accroissement de l'absorbance intégrée.

3.2.5 Echanges H/D dans des mélanges de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$

Dans cette partie, il sera décrit les résultats de l'étude par spectroscopie infrarouge des échanges H/D dans des films de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$.

3.2.5.1 État de l'art sur les échanges isotopiques dans les glaces au moment des expériences

Lorsque nous avons commencé notre étude sur les échanges isotopiques, il existait déjà une littérature importante. Elle indiquait que des substitutions isotopiques se produisaient en surface à basse température ou dans des mélanges de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ (e.g. [Devlin *et al.*, 1986](#); [Everest & Pursell, 2001](#); [Park *et al.*, 2004](#)). Ces études s'accordaient à dire qu'un transfert H/D s'observait aux alentours de 135-140 K. D'autres articles indiquaient que des échanges isotopiques s'opéraient également dans des mélanges intimes de glace d'eau et de méthanol ([Bahr *et al.*, 2008](#)). Pour les échanges en surface ou dans le solide, ils semblaient se produire sur une gamme de température assez large, parfois supérieure à 150 K mais jamais en dessous de 120 K (e.g. [Souda *et al.*, 2003](#); [Kawanowa, 2004](#); [Souda, 2004](#)). In fine, il avait même été identifié par [Souda \(2003a\)](#) des transferts isotopiques au dessus de 140 K, lorsque des molécules de CH_3NH_2 étaient adsorbées sur une surface de D_2O .

Par ailleurs, il était déjà démontré que les échanges isotopiques dans la glace demeuraient intrinsèquement liés à la mobilité des protons ([Fisher & Devlin, 1995](#)). Il était de plus indiqué que la migration des protons se produisait de la surface vers l'intérieur du film de glace ([Lee *et al.*, 2006](#)). Des transfert protoniques pouvaient être observés dans différents types de glaces :

- par l'introduction de substrats du type HCl ([Park *et al.*, 2004](#)).
- par la présence de dopants de type HF ou NH_3 , introduisant des défauts de types L, F ou ionique (cf Annexe C) dans la glace (e.g. [Collier, 1983](#); [Johari, 2002](#); [Souda, 2003b](#)).

Selon plusieurs travaux, cette mobilité était somme toute inhibée en dessous de 130 K ([Moon *et al.*, 2008](#)).

Néanmoins, les mécanismes d'échanges restaient extrêmement débattus ([Lee *et al.*, 2007](#)). Plusieurs travaux les attribuaient par exemple à des mutations particulières de la glace d'eau : il existerait une température de transition vitreuse (cf Annexe C) pour laquelle la glace d'eau adopterait un comportement visqueux (e.g. [Souda *et al.*, 2003](#); [Kawanowa, 2004](#); [Souda, 2004](#)). Cet état, que les auteurs estiment se produire à 136 K, et ce lorsque l'eau est suffisamment majoritaire dans le mélange de glace,

TABLE 3.5 – Les fréquences vibrationnelles observées de H₂O, HOD, CD₃OD et CD₃ND₂ dans les mélanges H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂ en phase condensée.

Modes vibrationnels	Fréquences des modes (cm ⁻¹)
ν_1 H ₂ O	~3300
ν_2 H ₂ O	~1650
ν_3 H ₂ O	~3300
ν_L H ₂ O	~830
$\nu_2 + \nu_L$ H ₂ O	~2250
ν_{OD} HOD	2420-2440
ν_{OD} CD ₃ OD	~ 2500-2350
ν_{CD_3} CD ₃ OD (as)	2250, 2225
ν_{CD_3} CD ₃ OD (s)	2080
ν_{ND_2} CD ₃ ND ₂ (as)	~2520
ν_{ND_2} CD ₃ ND ₂ (s)	~2430
ν_{CD_3} CD ₃ ND ₂ (as)	2225, 2190
ν_{CD_3} CD ₃ ND ₂ (s)	2060

souffre d'une controverse (e.g. Velikov *et al.* , 2001; Angell, 2004; Yue & Angell, 2004; Johari, 2005; Souda, 2005; Capaccioli & Ngai, 2011).

3.2.5.2 Mise en évidence d'échanges isotopiques H/D dans des mélanges de glace H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂

En phase préliminaire, des études avec le système de codéposition décrit au Chapitre 2, sur des mélanges H₂O :D₂O ont été conduites. Elles ont montré que des échanges isotopiques s'opéraient effectivement, à basse température, dans des mélanges de glace H₂O :D₂O et qu'un suivi de ce processus avec notre système infrarouge était possible.

Nous donnons ci dessous les résultats de nos expériences qualitatives (expériences 4,5,6 de la table 3.2) sur les échanges isotopiques en phase condensée (mélanges de glaces H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂).

Premièrement, lorsque des films de glace pure, H₂O et CD₃OD, d'épaisseur micro-métrique, sont déposés l'un sur l'autre, aucun transfert H/D n'est observé quelque soit les conditions de dépositions, les températures échantillonnées et la durée des expériences.

Le bilan diffère dans le cas de molécules de CD₃OD ou CD₃ND₂ piégées dans des matrices de glace d'eau, où à contrario de rapides substitutions H/D se produisent. La table 3.5 offre une synthèse des fréquences vibrationnelles des molécules présentes au sein de ces mélanges intimes de glace.

Les figures 3.13 et 3.14, correspondent respectivement aux résultats infrarouges d'une expérience sur un mélange de glace H₂O :CD₃OD déposé à 90 K (expérience 4 de la table 3.2) et à ceux d'une expérience sur un mélange de glace H₂O :CD₃ND₂ déposé à 20 K (expérience 6 de la table 3.2).

Les spectres infrarouges obtenus pour ces mélanges, exhibent premièrement les modes vibrationnels fondamentaux de la glace d'eau. ν_1 et ν_3 apparaissent dans les spectres sous la forme d'une bande large à $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$. A noter qu'en raison de l'épaisseur des échantillons visant à faciliter l'observation des échanges (épaisseurs des films suffisantes), cette bande est saturée. ν_2 se présente comme une large bande asymétrique aux environs de 1650 cm^{-1} alors que le mode de libration est observé vers $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$ (Tab. 3.5).

Les échanges H/D sont suivis dans la gamme spectrale $2700\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.13 et Fig. 3.14). Cette région est sujette à une forte congestion spectrale dans laquelle le mode de combinaison de la glace d'eau $\nu_2 + \nu_L$ domine et le mode d'étirement ν_{OD} de la molécule HOD apparaît :

- **lorsque les mélanges intimes $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ sont étudiés**, le mode ν_{OD} de la molécule HOD est présent à partir de 120 K, vers $\sim 2425 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.13). Nous observons également dans cette zone, les modes vibrationnels d'étirement antisymétrique (2250 et 2225 cm^{-1}) et symétrique (2080 cm^{-1}) des groupements méthyles CD_3 ainsi qu'une large manifestation spectrale présente entre 2500 et 2350 cm^{-1} et associée au mode vibrationnel d'étirement ν_{OD} du méthanol deutéré.
- **lorsque le mélange intime $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ est étudié**, le mode ν_{OD} de la molécule HOD est présent à partir de 110 K, vers $\sim 2440 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.14). Nous trouvons également dans cette zone les modes vibrationnels d'étirements antisymétrique (2225 et 2190 cm^{-1}) et symétrique (2060 cm^{-1}) des groupements méthyles CD_3 , ainsi que les modes vibrationnels d'étirements antisymétrique (2520 et 2430 cm^{-1}) et symétrique (2380 cm^{-1}) des groupements amines ND_2 .

Ce nouveau mode est totalement absent à plus basse température tandis qu'il croît en quelques heures à 110 K ou 120 K. De plus, celui-ci s'observe avant et après la complète sublimation de la glace de méthanol ou de méthylamine, comme attestée par la variation d'intensité de la bande des méthyles à 2080 cm^{-1} : une diminution de l'absorbance intégrée de cette bande est en effet enregistrée à 170 K sur la figure 3.13 et à 140 K sur la figure 3.14, indiquant une évaporation effective des molécules précédemment citées. Cette manifestation spectrale ne peut alors évidemment pas être engendrée par de quelconques vibrations des monomères CD_3OD ou CD_3ND_2 dans le solide, et caractérise irréfutablement la présence d'une nouvelle espèce dans le mélange. Elle est attribuée **au mode d'étirement d'HOD, noté $\nu_{OD}(\text{HOD})$** .

Cela conclut définitivement quant à un transfert H/D produit en phase solide entre CD_3OD et H_2O .

D'autre part, sur les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, le nouveau mode, désormais attribué à $\nu_{OD}(\text{HOD})$, semble se décaler très légèrement entre 120 K et 170 K vers les hautes fréquences (Fig. 3.13). Pour le film de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ en revanche, celui-ci s'affine et se décale à partir de 130 K vers les bas nombres d'ondes : son intensité à maxima pointe alors à 2420 cm^{-1} (Fig. 3.14).

Par ailleurs, l'intensité, la forme et la position des modes vibrationnels du groupement fonctionnel CD_3 (2250 , 2225 , 2080 cm^{-1} sur la figure 3.13 et 2225 , 2190 ,

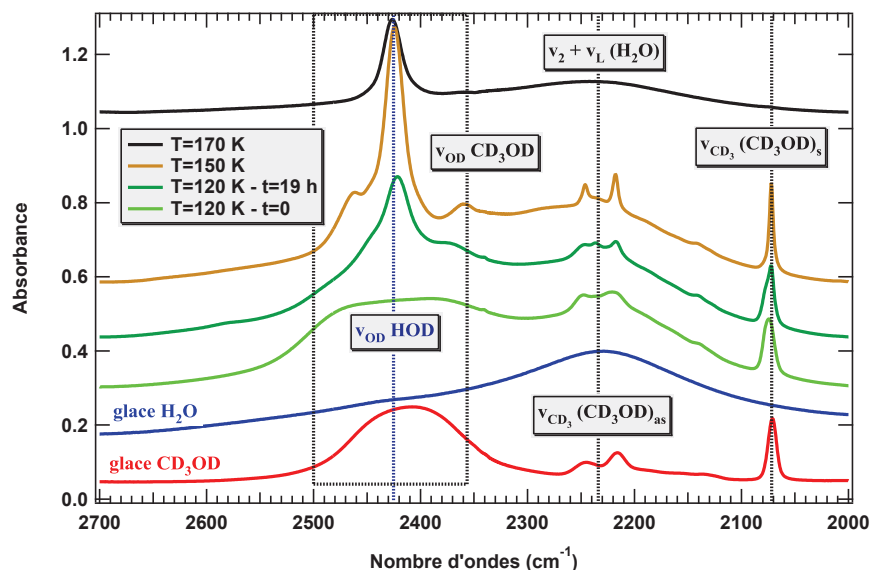


FIGURE 3.13 – Expérience sur un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (90-170 K). Le mélange est déposé à 90 K avec une concentration en méthanol de l'ordre de 3% dans la matrice de glace d'eau. L'échange isotopique est suivi jusqu'à l'évaporation complète de CD_3OD . Le film restant, expose une glace d'eau cristalline (Ic) enrichie en HOD. A 120 K, une substitution H/D rapide se produit. L'expérience dévoile que ces échanges sont localisés sur les groupements hydroxyles. Les spectres sont verticalement décalés dans le but de faciliter leur lecture.

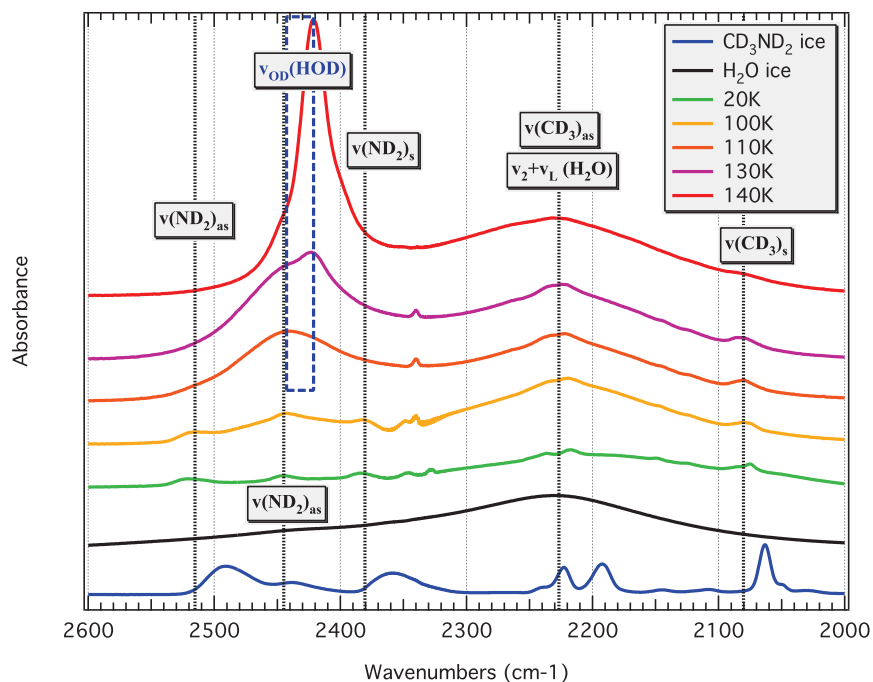


FIGURE 3.14 – Expérience sur un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ (20-140 K). Le mélange est déposé à 20 K et l'échange isotopique est suivi jusqu'à 140 K. A 110 K, une rapide substitution H/D se produit, qui est accélérée plus la température augmente. L'expérience dévoile que ces échanges sont localisés sur les groupements amines. Les spectres sont verticalement décalés dans le but de faciliter leur lecture.

2060 cm^{-1} sur la figure 3.14) sont quasiment inchangés pendant toute la croissance de la bande $\nu_{OD}(\text{HOD})$.

Pour les spectres de mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, quelques changements mineurs sont à noter cependant sur les modes vibrationnels caractéristiques de cette fonction (Fig. 3.13) :

- Avant qu'apparaisse le mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ ($\sim 2425 \text{ cm}^{-1}$), deux pics dans une bande complexe à 2210 cm^{-1} et 2220 cm^{-1} sont observés, alors qu'à posteriori un troisième pic éclot autour de 2230 cm^{-1} .

Nous donnons ensuite une évolution temporelle plus précise des échanges isotopiques et nous étudions également le rôle du processus de cristallisation sur ces substitutions isotopiques. Comme évoqué dans le § 3.2.4, la transition amorphe-cristalline peut être suivie à travers le mode de libration de la glace d'eau ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) (Hagen, 1982). Les figures 3.15 et 3.16 présentent l'évolution de ce mode au cours des échanges isotopiques dans des mélanges de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$.

Il est à noter que les spectres obtenus pour le mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (Fig. 3.15) exhibent des modes vibrationnels de forme, d'intensité assez différente de ce qu'il a été présenté précédemment (Fig. 3.13), marqués parfois par des décalages en fréquences (ν_{OD} de CD_3OD par exemple). Les spectres des deux figures proviennent en réalité de deux expériences bien distinctes (cf Tab. 3.2). La figure 3.13 montre les acquisitions spectrales obtenues à partir de l'expérience 4 de la table 3.2 tandis que la figure 3.15 décrit les résultats de l'expérience 5 de la table 3.2.

Les spectres de molécules diluées dans une glace H_2O , tels que ceux étudiés, diffèrent somme toute de ceux des glaces pures. Ces spectres de mélanges moléculaires formés hors équilibre sont assez complexes, car ils sont non seulement contrôlés par la structure de la matrice (ici la glace d'eau sous une des deux formes métastables : Ial, Iar ou sous forme de glace cubique cristalline), la composition du mélange gazeux initial, mais également par les conditions de formation (température, vitesse de dépôt...) qui détermineront différentes populations de multimères (e.g. Quirico & Schmitt, 1997a,b). Un monomère pourra par exemple présenter une bande spectralement décalée de celle d'un dimère (e.g. Quirico & Schmitt, 1997a,b). De fait les variations spectrales observées entre les figures 3.15 et 3.16 sont probablement liées, comme souligné ci-dessus, aux conditions expérimentales de formation des échantillons non strictement équivalentes : en premier lieu à la température de dépôt qui conditionne la structure de la glace amorphe, mais aussi à la concentration initiale en CD_3OD .

Dans cette seconde expérience (expérience 5 de la table 3.2) portant sur un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (Fig. 3.15), le mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ n'a pas été observé à des températures inférieures à 120 K, confirmant ce qui avait été prédit par l'analyse infrarouge du premier dépôt $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (Fig. 3.13). A cette température et avec cette nouvelle expérience, ce mode est désormais conséquent après seulement 6 h. Il pointe encore à 2425 cm^{-1} , se développe au cours du temps et sa vitesse de croissance est fonction de la température. Au delà de 8 h d'expérience à 120 K, et jusqu'à ~ 90 h à 130 K, $\nu_{OD}(\text{HOD})$ continue à prospérer au cours du temps (Fig. 3.15).

Concernant le mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$, le mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$ est également suivi au

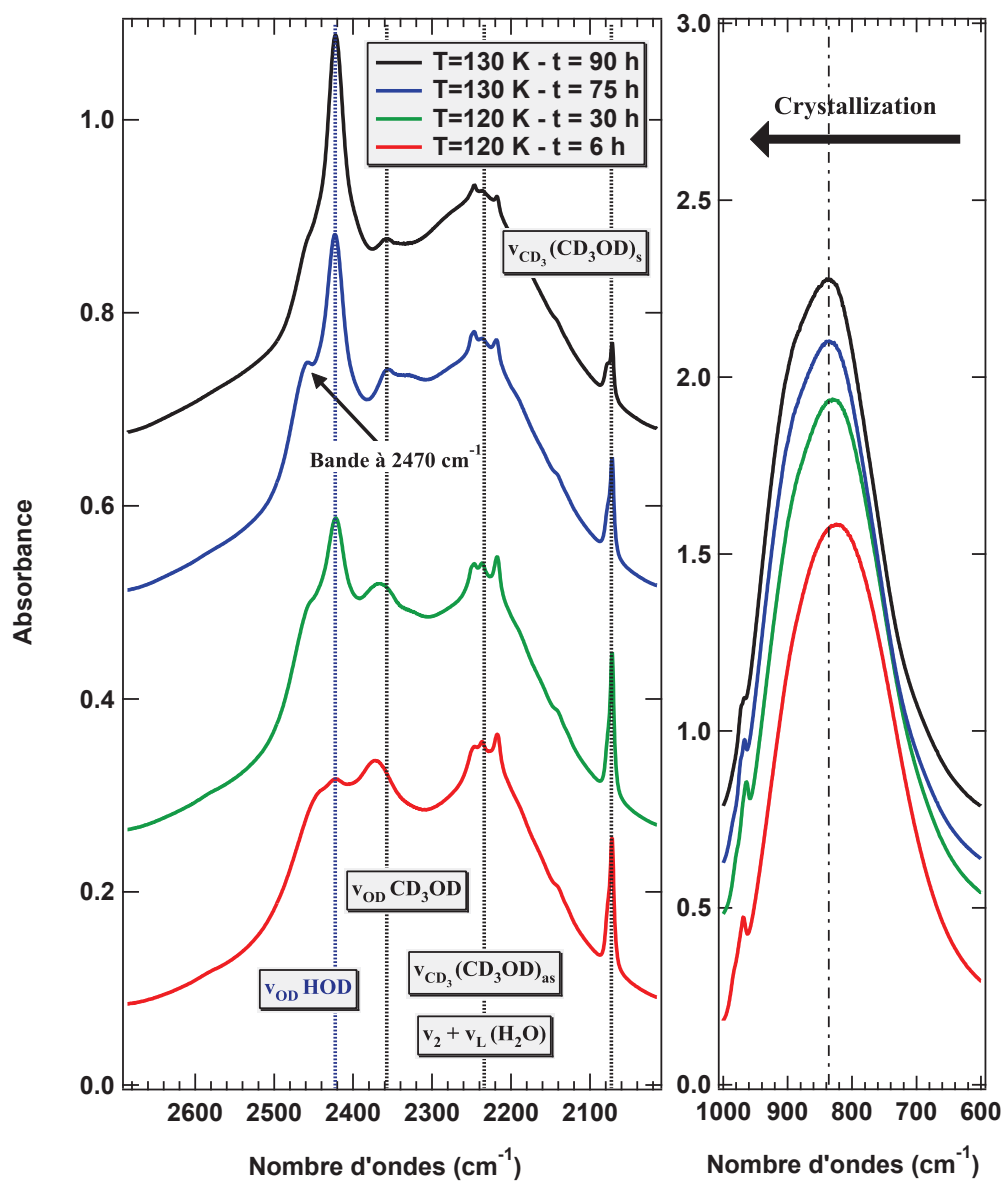


FIGURE 3.15 – Expérience sur un mélange de glace $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ (110-130 K). Le mélange est déposé à 110 K avec une concentration en méthanol de l'ordre de 1% dans la matrice de glace d'eau. A gauche- les échanges isotopiques H/D entre H_2O et le groupement fonctionnel hydroxyle de CD_3OD , sont tracés par la bande infrarouge $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ à 2425 cm^{-1} . A droite- le mode de libration ν_L de la glace d'eau, utilisé comme un traceur de l'état cristallin. Les échanges H/D se produisent avant la cristallisation complète du mélange. Les spectres sont verticalement décalés dans le but de faciliter leurs lectures.

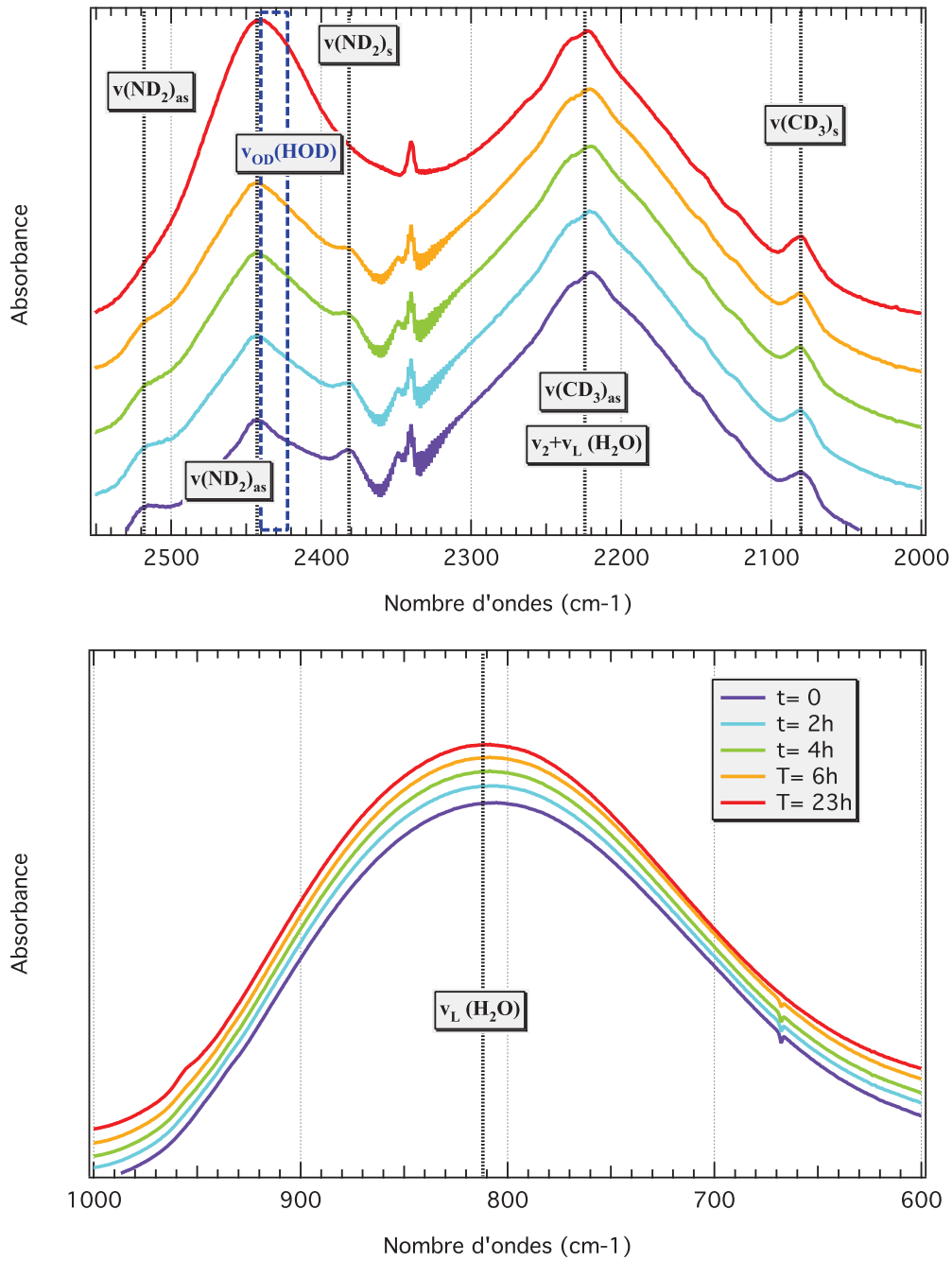


FIGURE 3.16 – Expérience sur un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ (20-140 K). En haut- les échanges isotopiques H/D à 110 K entre H_2O et le groupement fonctionnel amine de CD_3ND_2 , sont tracés par la bande infrarouge $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ à 2420 cm^{-1} . En bas- le mode de libration ν_L de la glace d’eau, utilisé comme un traceur de l’état cristallin. Les échanges H/D se produisent avant la cristallisation complète du mélange. Les spectres sont verticalement décalés dans le but de faciliter leur lecture.

cours du temps à sa température d'apparition, autrement dit à 110 K (Fig. 3.16). Nous donnons en outre l'évolution de l'absorbance intégrée de ce mode en fonction du temps à la fois pour les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ (Fig. 3.17) et pour les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ (Fig. 3.18).

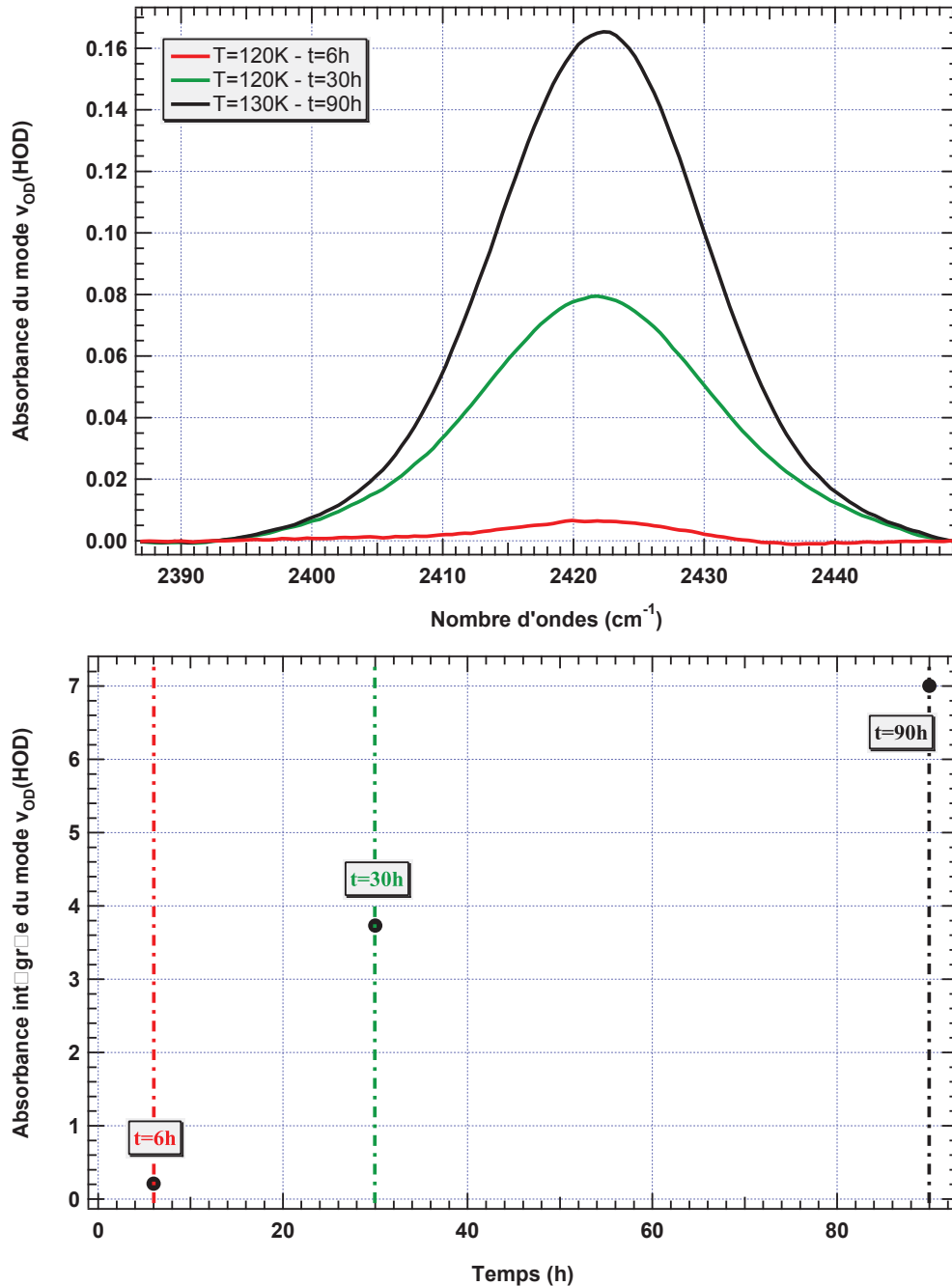


FIGURE 3.17 – En haut- le mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ évoluant au cours du temps, entre 120 et 130 K. En bas- l'absorbance intégrée de cette bande infrarouge en fonction du temps, à 120 K et 130 K.

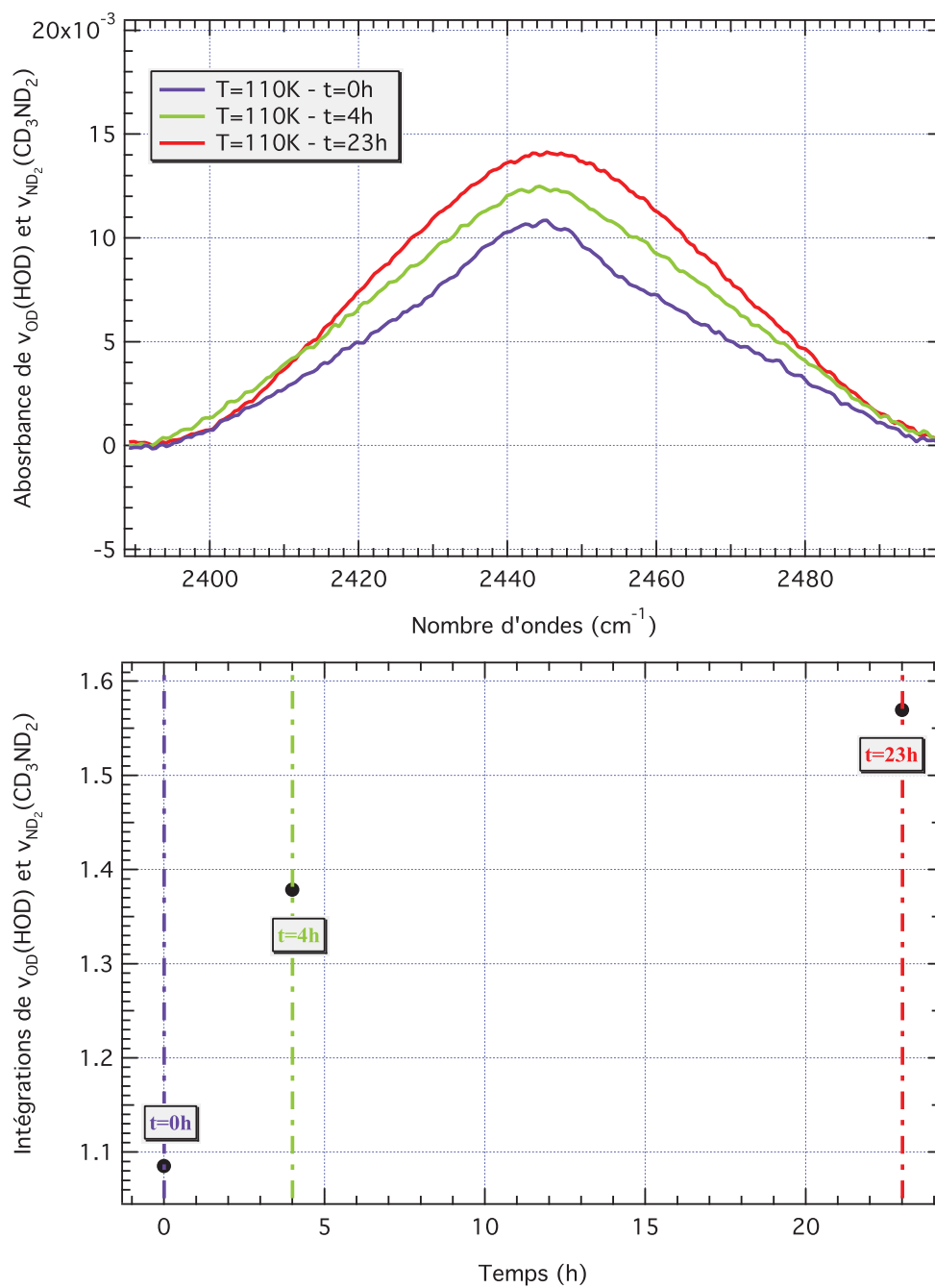


FIGURE 3.18 – En haut : les modes vibrationnels $\nu_{OD}(HOD)$ et $\nu_{ND_2}(CD_3ND_2)$ congestionnés dans une même bande infrarouge évoluant au cours du temps, à 110 K. En bas : l'absorbance intégrée de cette bande infrarouge en fonction du temps, à 110 K.

Pour le mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$, l'absorbance intégrée augmente considérablement, d'environ un facteur 19 en 24 h à 120 K. Ce facteur atteint 35 en 84 h lorsque la glace maintenue à 120 K est ensuite chauffée à 130 K (Fig. 3.17).

Pour le mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$, un accroissement d'environ 45% est enregistré (Fig. 3.18). Cet accroissement est significativement plus bas, en raison probablement d'une température d'apparition des échanges isotopiques moins élevée que celle du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$. Nous notons de plus qu'au cours de la croissance du mode d'étirement de HOD ($\nu_{OD}(\text{HOD})$) :

- les bande d'étirements $\nu_{OD}(\text{CD}_3\text{OD})$ (2370cm^{-1}) (Fig. 3.15) et $\nu_{ND}(\text{ND}_2)$ (2380cm^{-1}) (Fig. 3.16) diminuent. Il est vrai que cette diminution est moins visible avec les bandes $\nu_{ND}(\text{ND}_2)$, puisque demeurant en partie superposées avec celle de HOD.
- le mode librationnel à 830cm^{-1} meut vers les hautes fréquences, entre 120 K et 130 K dans les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ (Fig. 3.15) tandis qu'il ne subit aucun déplacement spectral notable à 110 K dans les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$ (Fig. 3.16). En revanche pour les deux mélanges, l'absorbance intégrée du mode de libration augmente. Cette augmentation, atteint à maxima 20% et demeure significativement inférieure à l'augmentation observée sur le mode d'étirement de HOD ($\nu_{OD}(\text{HOD})$).

D'après l'étude conduite au § 3.2.4, les variations spectrales enregistrées sur le mode librationnel sont concomitantes à la **cristallisation du film de glace H_2O** . Elles sont certes moins visibles avec les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$, et ce parce que la température demeure plus basse. En outre, avec le changement de phase des mélanges de glace (Ial-Ic) est constaté :

- une diminution d'intensité des modes vibrationnels des liaison C-O (980cm^{-1}) (Fig. 3.15).
- un décalage spectral de 2370cm^{-1} à 2358cm^{-1} du mode d'étirement $\nu_{OD}(\text{CD}_3\text{OD})$ (Fig. 3.15).
- un élargissement du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ sans décalage en fréquence notable (Fig. 3.15 et Fig. 3.16).
- l'apparition d'une nouvelle bande autour de 2470cm^{-1} (Fig. 3.15). Son intensité, par ailleurs, décroît avec la raie $\nu_{OD}(\text{CD}_3\text{OD})$ (Fig. 3.15). Cependant, nous ne sommes pas parvenus à l'identifier. Cette bande pourrait en particulier correspondre à la présence de dimères ou multimères².

Nous avons établi à travers l'étude spectroscopique du mode de libration de la glace d'eau, que la cristallisation des mélanges de glace ($\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$ et $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$) est amorcée ou active aux températures d'apparition des échanges isotopiques. Sur l'échelle de temps du laboratoire, l'épilogue de la cristallisation s'observe effectivement à plus haute température, autour de 140 K, lorsque ce mode est définitivement décalé vers les hautes fréquences. Nous donnons ainsi comme exemple l'évolution du mode libration entre 20 K et 140 K, déduite de l'analyse infrarouge du mélange de glace $\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{ND}_2$ (Fig. 3.19).

2. Pour véritablement clarifier ce point, il faudrait conduire des séries d'expérience avec une concentration décroissante de CD_3OD dans H_2O .

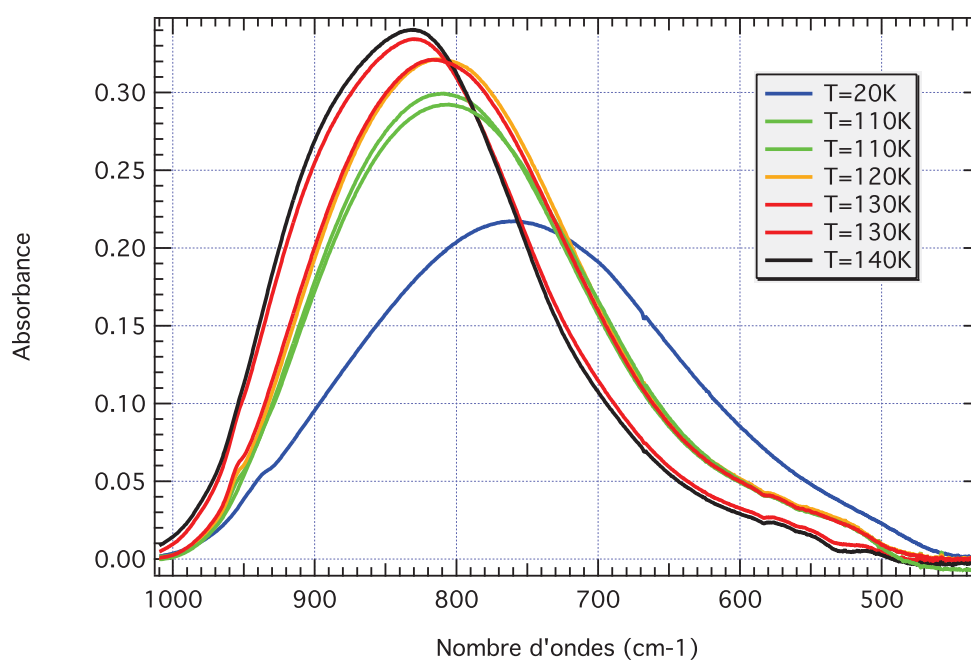


FIGURE 3.19 – La cristallisation du mélange de glace $\text{CD}_3\text{ND}_2:\text{H}_2\text{O}$ est tracée via l'évolution du mode de libration de la glace d'eau ($\sim 830\text{cm}^{-1}$). Un décalage vers les hautes fréquences est observé autour de 130 K, signe que le mélange amorphe s'est entièrement transformé en glace cubique.

3.2.5.3 Cinétique des échanges H/D dans le mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$

Nos expériences précédentes ont mis en évidence que des échanges H/D se produisaient à basse température, dans des mélanges intimes de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$. D'un point de vue spectral, l'apparition du mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ vers 2425 cm^{-1} marque le début des échanges.

Par conséquent et comme évoqué précédemment, ce mode $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ à $\sim 2420\text{--}2440\text{ cm}^{-1}$ est une manifestation spectrale privilégiée des substitutions isotopiques se produisant dans les mélanges intimes de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$. Nous tentons, à partir de l'évolution spectroscopique de ce dernier, d'étudier la cinétique des échanges H/D autrement dit déterminer la constante de vitesse des échanges H/D dans cette glace, k_{ex} et l'énergie d'activation associée, E_a . Dans ce but, 4 expériences ont été réalisées permettant de suivre au cours du temps la bande $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ à 120 K, 130 K, 135 K et 140 K (expériences 7,8,9 et 10 de la table 3.2). Selon la méthode décrite au § 3.1.3.2, nous extrayons alors les grandeurs cinétiques caractéristiques de ce processus, k_{ex} et E_a .

La figure suivante (Fig. 3.20) présente la zone spectrale entre 2000 et 2800 cm^{-1} dans laquelle nous pouvons observer, à 130 K, le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ évoluer au cours du temps. Ce mode apparaît vers $\sim 2420\text{ cm}^{-1}$. A noter qu'il est également observé autour de cette fréquence lors des études à 135 K et 140 K. Nous avons ensuite isolé le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ en délimitant une zone spectrale autour de cette bande (rectangle de la figure 3.20). Après correction de sa ligne de base, son absorbance intégrée moyenne peut être mesurée au cours du temps (Fig. 3.6).

A partir des absorbances intégrées mesurées à 130, 135 et 140 K, une fraction d'échange H/D est déduite pour chaque température et tracée en fonction du temps (Fig. 3.21). Ces mesures font également l'objet d'un ajustement, décrit sur la figure 3.21, avec une loi décrite par l'équation 3.16. Ces ajustements permettent alors d'obtenir des valeurs de la constante de vitesse des échanges isotopiques, k_{ex} , pour différentes températures.

A 120 K, en revanche, la cinétique des échanges H/D est plus lente. En conséquence, HOD n'est sans doute pas formé immédiatement après que le mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ ait été porté à la température d'étude. Le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$, logiquement présent à $\sim 2420\text{ cm}^{-1}$, est noyé dans le mode infrarouge caractéristique de CD_3OD ($\sim 2500\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 3.22), formant alors une seule et même bande. Il est de fait très difficile d'estimer le temps d'apparition de la première molécule d'HOD. A 15 K en particulier, il doit être noté que la seule contribution spectrale de la bande étudiée demeure celle de $\nu_{\text{OD}}(\text{CD}_3\text{OD})$.

De plus, les migrations vers les basses fréquences et l'augmentation d'intensité, à 120 K, des modes vibrationnels d'étirement symétrique et antisymétrique (ν_1 et ν_3) indiquent en effet que le mélange se transforme peu à peu en glace cubique (Fig. 3.22). Consécutivement à cela, le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ semble émerger, autour de 2440 cm^{-1} , de la bande infrarouge caractéristique de CD_3OD ($\sim 2500\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 3.22). Puis progressivement, ce mode tend à se décaler vers 2420 cm^{-1} , là où il est attendu. Cela étant, il se pourrait aussi que le mode vibrationnel $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ ne se développe qu'à 2420 cm^{-1} et que les éventuelles variations spectrales décrites ne soient que le résultat des différentes contributions des

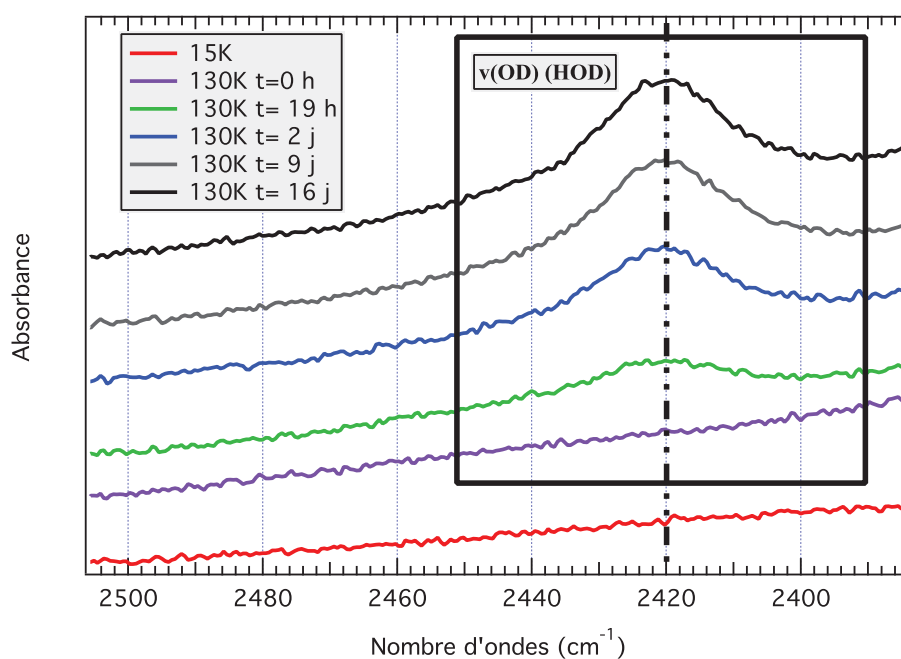


FIGURE 3.20 – Zone spectrale entre 2000 et 2800 cm^{-1} extraite d’une étude par infrarouge d’un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$. Cette zone dévoile l’évolution du mode vibrationnel $v_{\text{OD}}(\text{HOD})$ ($\sim 2420 \text{ cm}^{-1}$) à 130 K et au cours du temps (rectangle noir). Les spectres sont verticalement décalés dans le but de faciliter leurs lectures.

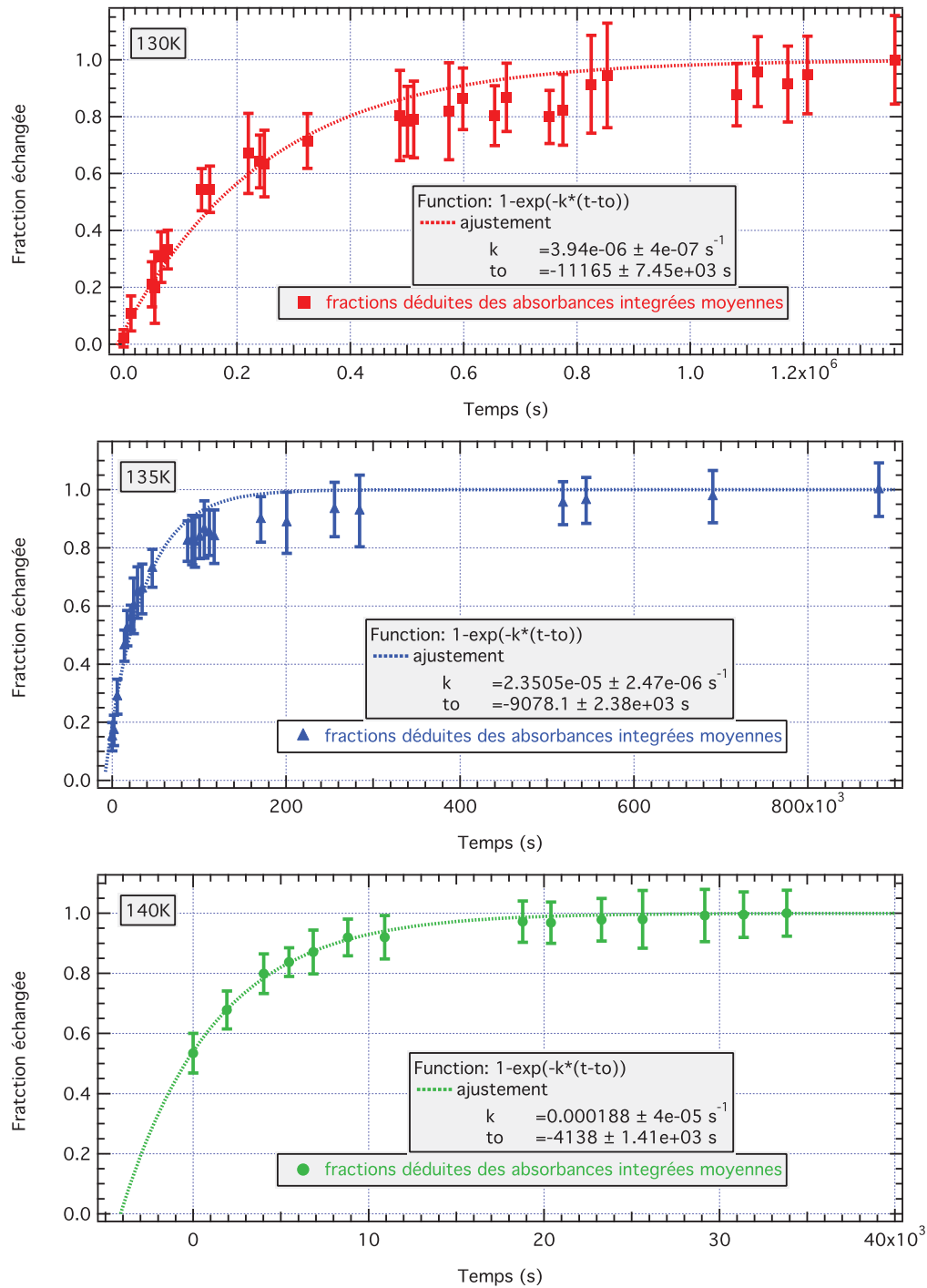


FIGURE 3.21 – Les fractions échangées avec leur barre d'erreur à 130, 135 et 140 K au cours du temps. Elles sont ajustées avec une loi exponentielle.

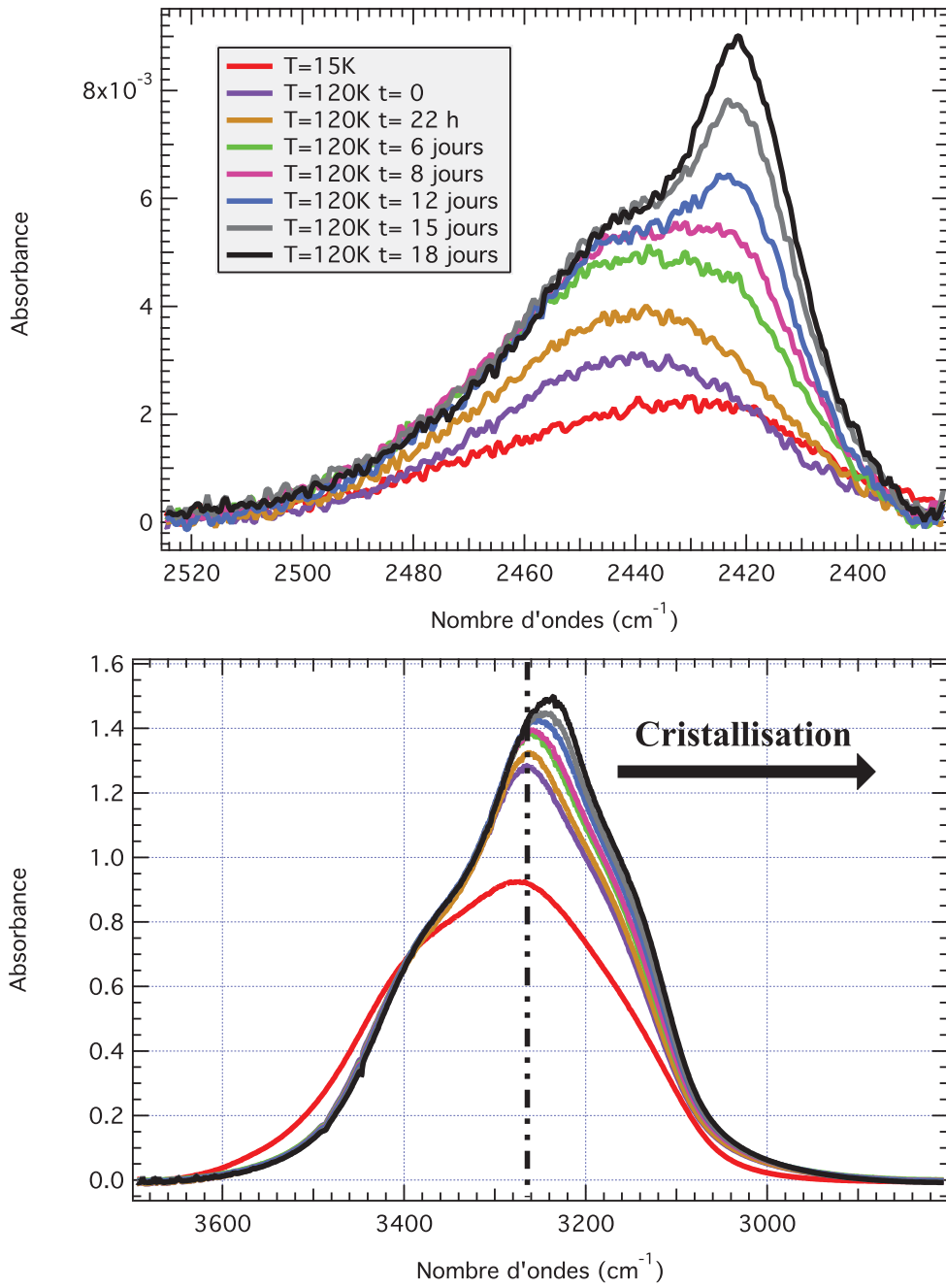


FIGURE 3.22 – En haut- Évolution à 120 K et au cours du temps du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ à $\sim 2420 \text{ cm}^{-1}$, congestionné dans la bande infrarouge caractéristique de CD_3OD ($\sim 2500\text{-}2350 \text{ cm}^{-1}$). En bas- Évolution des modes vibrationnels d'étiirements symétrique et antisymétrique de la glace d'eau (ν_1 et ν_3) ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) à 120 K et au cours du temps. Le déplacement vers les basses fréquences de ces modes indiquent que le mélange est en cours de cristallisation.

modes vibrationnels présents à ces nombres d'ondes et évoluant au cours de la cristallisation et des échanges isotopiques.

Il est donc particulièrement complexe d'isoler dans ce cas précis le mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$ du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{CD}_3\text{OD})$. Nous donnons donc par la suite l'évolution de la somme des absorbances intégrées des deux contributions spectrales (Fig. 3.23) en considérant une erreur de 10%.

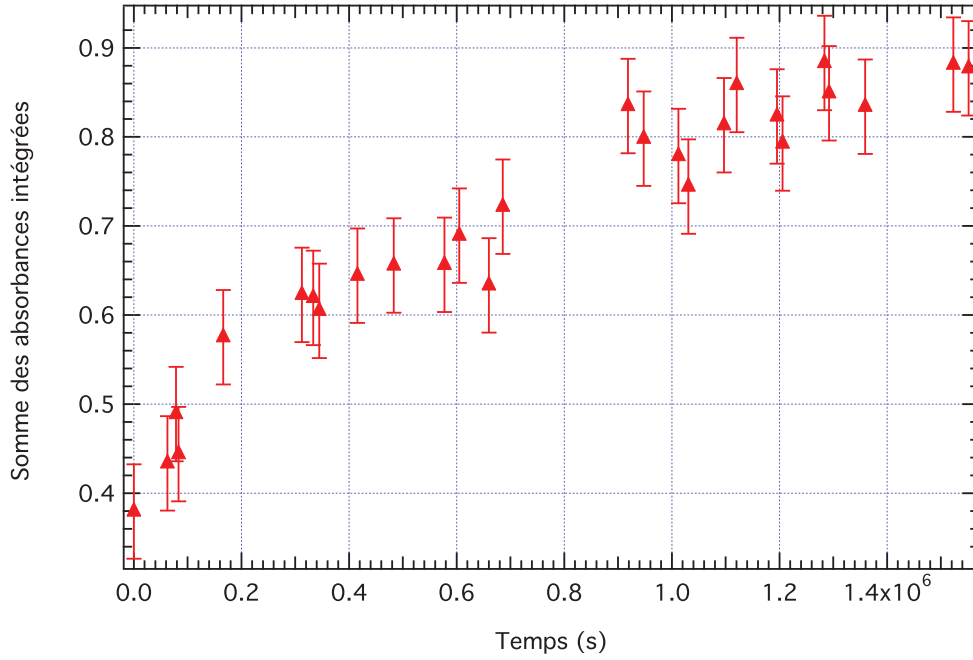


FIGURE 3.23 – Somme des intégrations des modes vibrationnels $\nu_{OD}(\text{HOD})$ à $2420 \sim \text{cm}^{-1}$ et de $\nu_{OD}(\text{CD}_3\text{OD})$ ($\sim 2500\text{-}2350 \text{ cm}^{-1}$) au cours du temps. Une erreur de 10% est considérée sur la mesure de l'absorbance intégrée.

La figure 3.23 confirme que la cinétique n'est pas achevée au terme de l'expérience. Pis, l'évolution est clairement linéaire indiquant que les échanges H/D sont dans leur première phase (cf Fig. 3.6 pour comparaison). La constante de vitesse ne peut donc être déterminée par ajustement. L'évolution de l'absorbance intégrée du mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$ n'est en effet pas contrainte par le plateau, atteint logiquement lorsque les échanges isotopiques sont bloqués. En revanche, une limite supérieure de la constante de vitesse à cette température, est évaluée en calculant simplement l'inverse du temps final expérimental :

$$k < \frac{1}{t_{max}} \quad (3.25)$$

Une table récapitulative (Tab. 3.6) fournit pour chaque température, la constante de vitesse des échanges H/D, k_{ex} , avec ses incertitudes.

En utilisant l'équation 3.24 basée sur la loi d'Arrhenius, nous pouvons estimer l'énergie d'activation des échanges H/D (Fig. 3.24).

L'énergie impliquée dans les substitutions H/D, se produisant dans le mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, est évaluée à $\sim 6745 \pm 374 \text{ K}$ tandis que le facteur pré-exponentiel

TABLE 3.6 – Constante de vitesse des échanges isotopiques en fonction de la température

Température (K)	k_{ex} (s^{-1})
140	$(1.88 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
135	$(2.35 \pm 0.25) \times 10^{-5}$
130	$(3.94 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
120	$< 6.45 \times 10^{-7}$

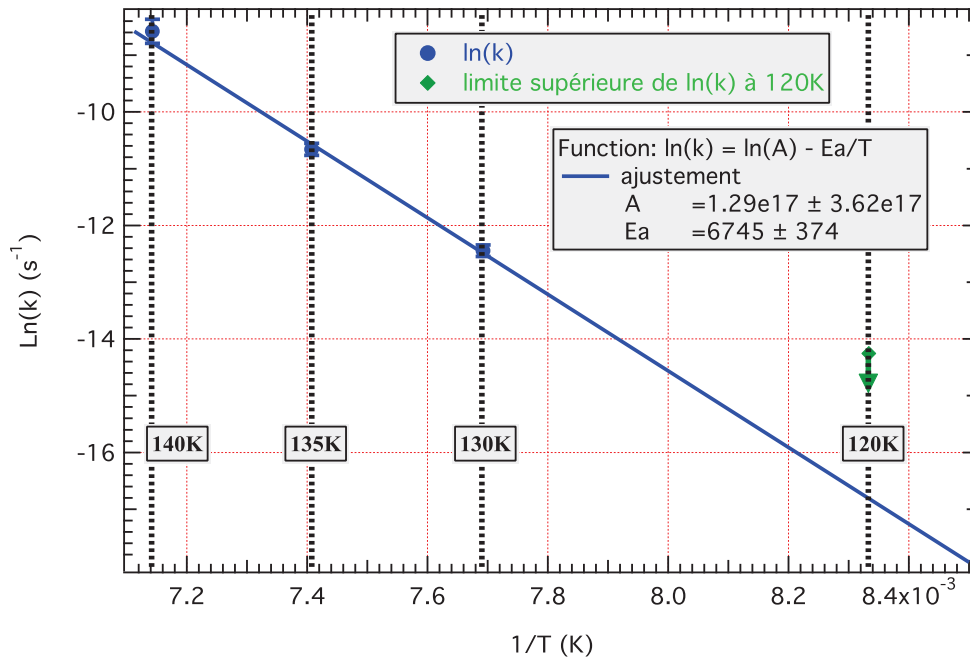


FIGURE 3.24 – L'énergie d'activation des échanges isotopiques est calculée à partir d'une loi d'Arrhenius et des mesures des constantes de vitesse à différentes températures. Les incertitudes sur les constantes de vitesse sont représentées par des barres verticales. Nous voyons que la plage d'étude en température est restreinte : comme déjà évoqué, - aux températures supérieures à 140 K les échanges isotopiques sont amorcés avant la première mesure expérimentale et la cinétique du processus est parasitée par l'évaporation de l'échantillon - aux températures inférieures à 120 K, la cinétique des échanges H/D est trop lente pour réaliser une étude en laboratoire, d'autant plus que la contamination du dépôt de glace par le vide résiduel augmente considérablement plus l'expérience perdure (cf Chapitre 2).

A est anormalement élevé ($1.3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$) par rapport aux 10^{12} - 10^{14} s^{-1} attendus (Hasegawa *et al.*, 1992). Au regard des incertitudes sur sa mesure ($\pm 10^{18}$), notre analyse cinétique des échanges, basée sur une gamme très restreinte de température d'étude, ne semble pas le contraindre suffisamment. En conséquence, nous ne pouvons déterminer A.

3.2.6 Cinétique de Cristallisation du mélange $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$

Nos expériences précédentes ont mis en évidence que des échanges H/D se produisaient à basse température, dans des mélanges intimes de glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$. La cinétique de ce processus dans le mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ a par ailleurs été étudiée.

Nous savons de plus, qu'il s'opère, en parallèle à ce mécanisme, dans les divers mélanges, une transition de phase de la glace vers un état structural cubique (cf § 3.2.5.2). Le rôle de la cristallisation sur ces substitutions n'est néanmoins pas clairement défini. D'un point de vue spectral, comme évoqué en amont (cf § 3.1.2.1), les modes d'étirement symétrique et antisymétrique de la glace d'eau (ν_1 et ν_3) ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), congestionnés dans une seule et même bande, sont des traceurs privilégiés de cette transition amorphe-cristalline.

Nous tentons donc, à partir de l'évolution spectroscopique de ces derniers, d'étudier la cinétique de cristallisation du mélange $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$, autrement dit déterminer la constante de vitesse de la transition amorphe-cristalline dans cette glace, k_{cr} et l'énergie d'activation associée, Ea . Nous nous servons dans ce but, de deux des expériences de cinétique réalisées ; celles permettant de suivre ces modes à 130 K et 135 K (Tab. 3.2.1). Selon la méthode décrite au § 3.1.3.2, nous extrayons des données infrarouges, les grandeurs cinétiques associées à ce processus, k_{cr} et Ea .

La figure 3.25 présente pour une des deux températures d'études, 130 K en l'occurrence, les modes vibrationnels (ν_1 et ν_3) congestionnés dans une seule et même bande ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), après correction de la ligne de base.

La transition amorphe-cristalline qui se produit dans le mélange de glace à cette température, structure complètement la forme de la bande et sa position (cf § 3.2.4). A ce titre, la toute première bande enregistrée à 130 K indique que le mélange de glace n'a pas encore complètement cristallisé. Elle dévoile en effet une structure, forme et position, très voisine de sa congénère enregistrée à des températures inférieures (90 K par exemple). De fait, au temps $t=0$, la phase amorphe prédomine. Dans le cas contraire, c'est à dire pour un mélange totalement cristallin, cette bande aurait été légèrement décalée vers les basses fréquences. De plus elle présenterait un dédoublement visible sur son sommet, exactement identique à ce qui est observé sur la dernière bande saisie à 130 K (Fig. 3.25). Ce dédoublement est typique de l'effet de la cristallisation. Ce dernier spectre sur la figure 3.25 est par conséquent représentatif d'une glace cristalline. Pour définitivement s'en convaincre, au delà d'un certain temps expérimental (typiquement 10 jours), les modes vibrationnels (ν_1 et ν_3) n'évoluent pratiquement plus. La structure de la glace est donc figée. Les phases cristallines demeurant des phases stables de la glace, notre mélange a donc entièrement cristallisé.

En revanche, rien ne dit que le premier spectre acquis à 130 K, décrit un état de glace

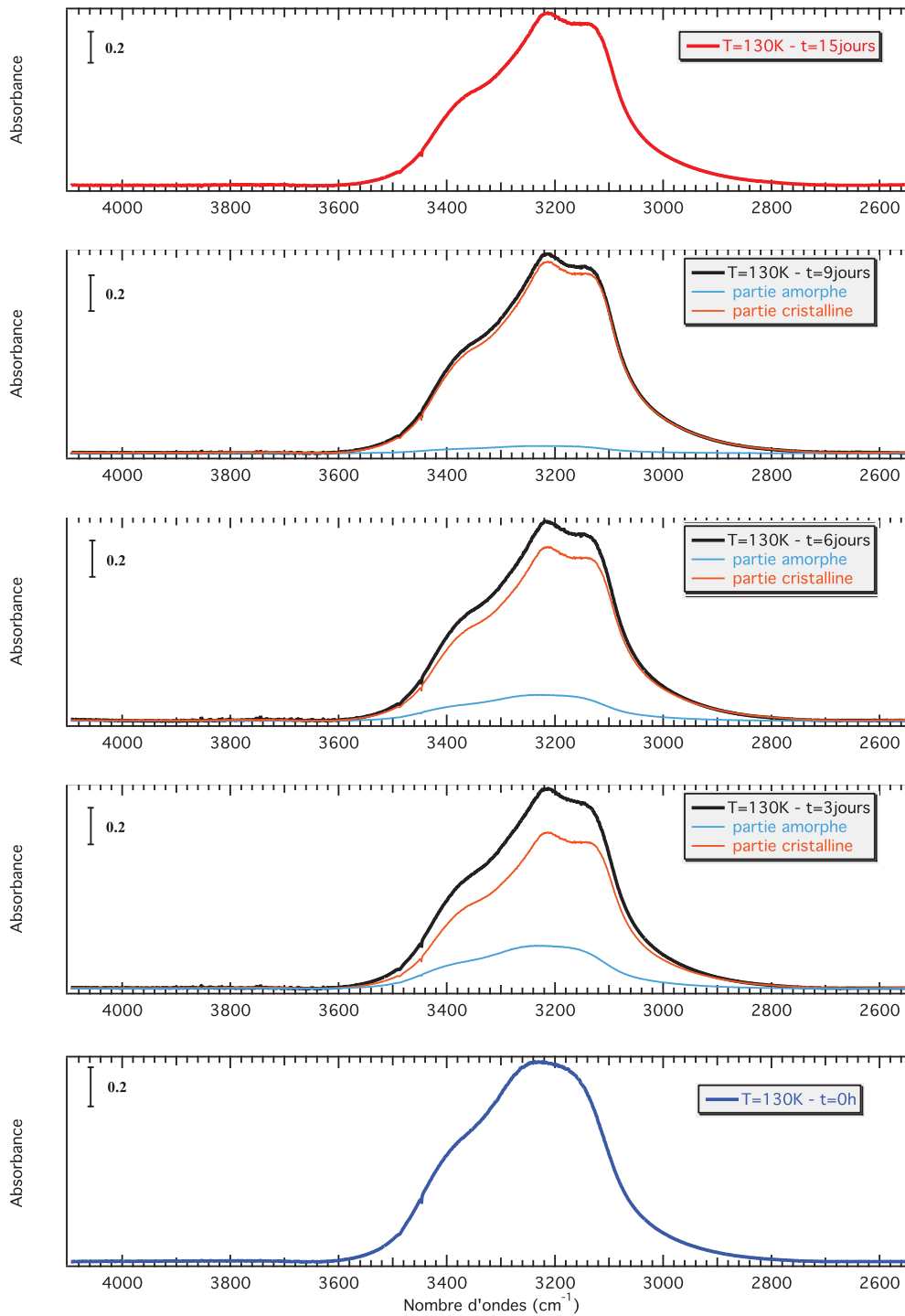


FIGURE 3.25 – Les modes vibrationnels d’étirement symétrique et antisymétrique de la glace d’eau (ν_1 et ν_3) ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) résolus, pour un mélange de glace (2% de CD_3OD dans H_2O) porté à 130 K, aux instants $t=0 \text{ h}$, 3 j, 6 j, 9 j, et 15 j. La ligne de base a permis de corriger les contours des bandes originales. La bande infrarouge en bleu décrit une glace supposée entièrement amorphe tandis que la bande en rouge trace une glace totalement cristalline. De plus, les modes (ν_1 et ν_3) résolus pour la fraction amorphe et cristalline sont présents sur chaque spectre : les bandes en bleu clair correspondent à la partie amorphe et les bandes en orange indiquent la partie cristalline de la glace. Du bas vers le haut : les bandes en noir représentent une glace de plus en plus cristalline.

TABLE 3.7 – Constantes de vitesse de la cristallisation en fonction de la température et de la méthode d’ajustement et coefficients d’Avrami (n).

Température (K)	n	$k_{cr}(\text{Avrami}) (\text{s}^{-1})$	$k_{cr}(\text{exponentielle}) (\text{s}^{-1})$
130	0.90 ± 0.1	$(5.7 \pm 17) \times 10^{-6}$	$(5.7 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
135	0.85 ± 0.15	$(5.9 \pm 23) \times 10^{-5}$	$(5.8 \pm 0.7) \times 10^{-5}$

totalelement amorphe, et qu’il n’existe pas déjà, dans le solide, des micro-cristallites. A cette température, il est d’ailleurs très probable que le prologue de la cristallisation ait commencé (cf § 3.2.4). Nous approximons néanmoins que ces modes vibrationnels à $t=0$, sont représentatifs d’une phase strictement amorphe du mélange. Certes, l’approximation est d’autant moins juste que la température d’étude est élevée ($T > 130$ K).

Nous déduisons alors à partir de cette approximation et de la méthode des combinaisons linéaires décrite au § 3.1.3.2, les contributions amorphes et cristallines des bandes (ν_1 et ν_3) obtenues au cours des expériences à 135 K et 130 K. Pour cette dernière température, ces contributions sont montrées en bleu et orange sur la figure 3.25.

Les fractions cristallisées, $c(T)$ (cf Eq. 3.18), aux températures d’études 130 K et 135 K peuvent désormais être décrites en fonction du temps. Deux lois exposées dans les equations 3.20 et 3.21 sont utilisées pour leurs ajustements.

La première loi d’ajustement est dite loi d’Avrami (Eq. 3.20). Nous rappelons que cette dernière permet de décrire des réactions se produisant selon deux processus (cf Annexe C) (Favergeon, 2006) :

- germination
- croissance

La seconde loi d’ajustement est une simple loi exponentielle dont la forme est donnée dans l’équation 3.21.

Nous présentons les deux ajustements (cf Eq. 3.20 et Eq. 3.21) de la fraction cristallisée à 130 K sur la figure 3.26 et l’ajustement de la fraction cristallisée à 135 K avec une loi d’avrami sur la figure 3.27.

Nous déterminons alors à partir de ces ajustements, la constante de vitesse, k_{cr} , dépendante de la température et caractéristique du processus de cristallisation. La table 3.7 montre ainsi les mesures de cette constante de vitesse selon les températures et les lois d’ajustements.

Nous en déduisons ainsi que les ajustements avec une loi d’Avrami ne sont pas assez contraints par les mesures (cf § 3.3.2.4). Les incertitudes sur les taux de vitesse sont en effet très élevées. Elles ne permettent pas de conclure quant à l’énergie mise en jeu dans le processus de cristallisation.

Les ajustements avec une loi exponentielle en revanche, compte tenu des incertitudes sur la mesure de la fraction cristallisée, demeurent relativement bien adaptés (Fig. 3.26). De plus, puisque la même loi exponentielle est utilisée pour décrire la cinétique des échanges H/D, nous pouvons alors comparer les constantes de vitesse des deux processus (cristallisation et échanges isotopique).

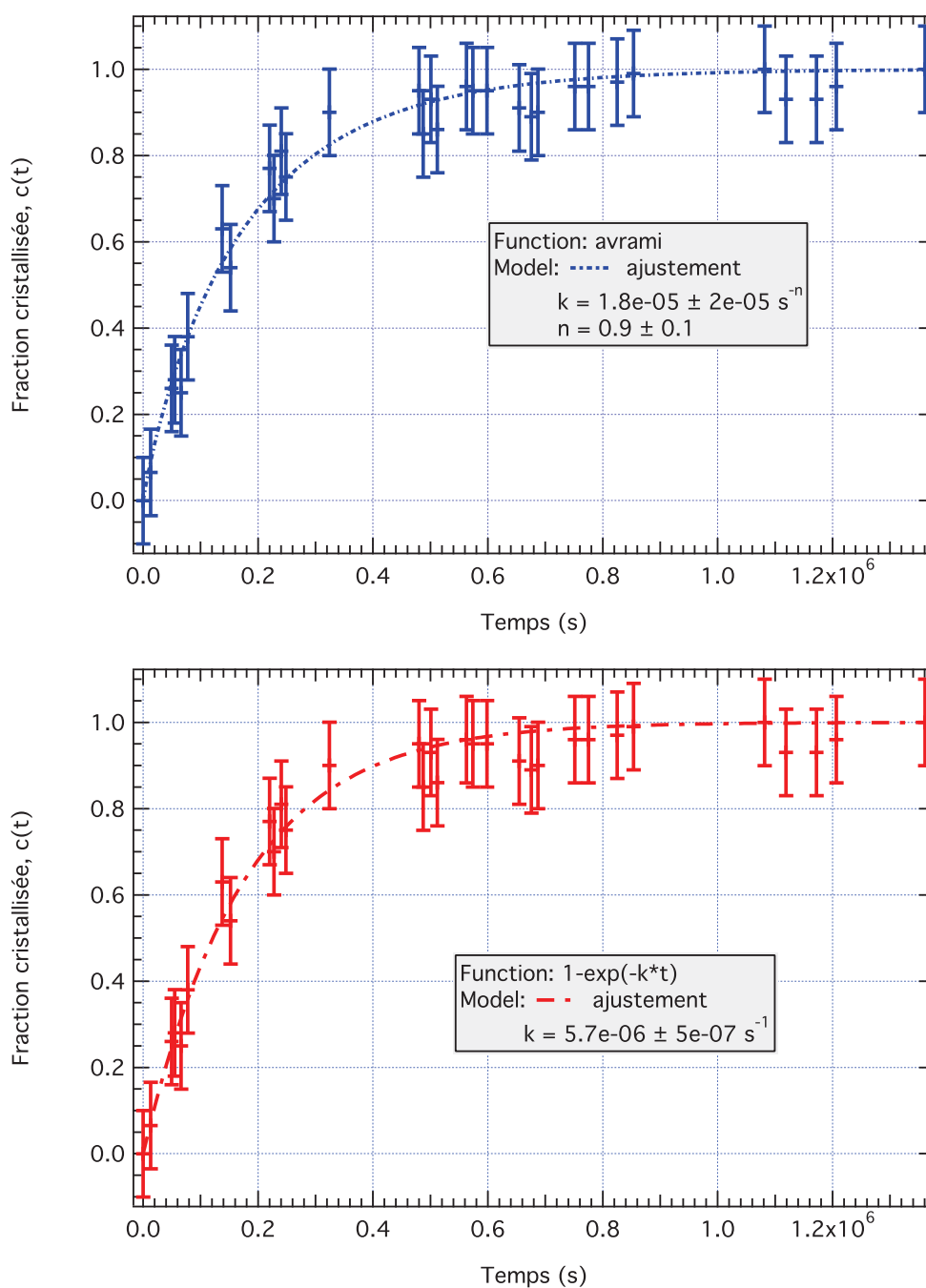


FIGURE 3.26 – Évolution de la fraction cristalline à 130 K au cours du temps. Les incertitudes sur chaque point de mesure ont été estimées à 0.1. Cette évolution est ajustée par : en haut - une loi d'Avrami (cf Eq. 3.20), en bas - une loi exponentielle (cf Eq. 3.21).

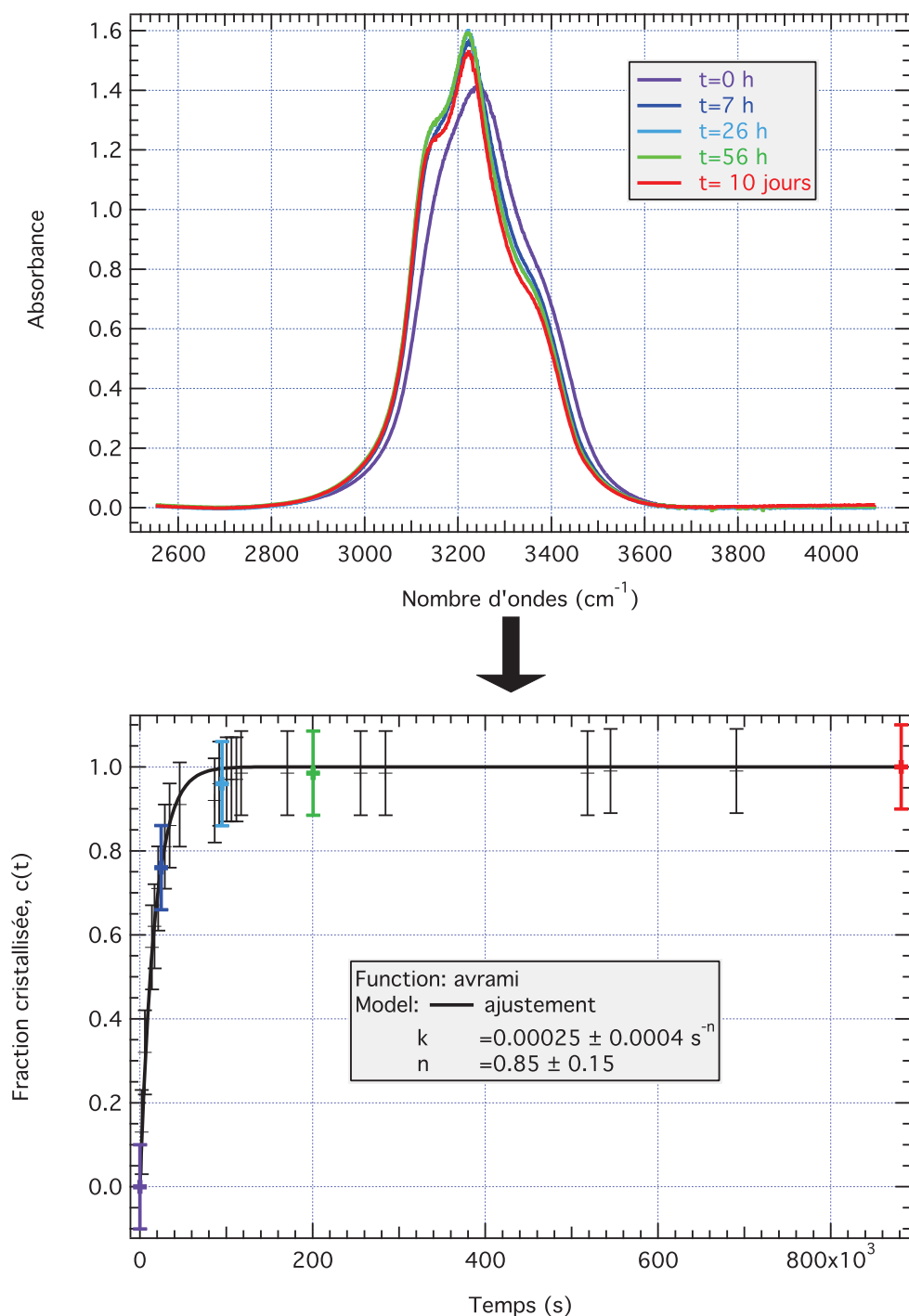


FIGURE 3.27 – Evolution de la fraction cristalline à 135 K au cours du temps. Aux fractions cristallisées en couleur s’associent les modes vibrationnels (ν_1 et ν_3) de la glace d’eau, acquis à des instants t singuliers. Cette évolution est décrite par une loi d’Avrami.

TABLE 3.8 – Énergie d’activation et facteur pré-exponentiel de la cristallisation

Ea (K)	A (s ⁻¹)
8100±750	10 ²²

Enfin, à partir des deux mesures de constantes de vitesse à 130 K et 135 K, nous avons estimé avec une loi d’Arrhenius, l’énergie d’activation de la cristallisation de notre mélange de glace H₂O :CD₃OD. La table 3.8 donne la valeur du facteur préexponentiel A et de l’énergie d’activation.

L’énergie d’activation ainsi extraite est de 8100±750 K. Le facteur pré-exponentiel de la loi d’Arrhenius, ici est fortement supérieur aux 10¹²-10¹⁴ s⁻¹ du modèle de Hasegawa *et al.* (1992). Ce facteur devrait décrire une fréquence caractéristique du processus, qui reste assez obscur. D’autant plus que le modèle d’Arrhenius pourrait ne pas être extrêmement bien adapté pour décrire ce processus. La valeur de cette fréquence pourrait également largement différer des 10¹²-10¹⁴ s⁻¹ du modèle de Hasegawa *et al.* (1992). Cela étant une forte incertitude sur ces mesures persistent, et ce parce que seulement deux points expérimentaux (130 K et 135 K) ont permis leurs extractions. Rappelons qu’au-dessus de 135 K, le mélange a déjà fortement cristallisé et le type d’étude présenté précédemment n’est pas pertinent. En deçà de 130 K, la cinétique de cristallisation est particulièrement lente, nécessitant des expériences difficilement envisageable, surtout quand s’ajoute à cela la contamination de l’échantillon par le vide résiduel (cf Chapitre 2).

3.2.7 Échange et Cristallisation dans le mélange de glace H₂O :CD₃OD

Nous comparons ci-dessous les résultats des études cinétiques des processus échanges isotopiques et cristallisation se produisant dans le mélange de glace H₂O :CD₃OD. Premièrement, l’énergie d’activation des substitutions isotopiques extraite de l’étude infrarouge de ce mélange est mesurée autour de ~6745±374 K. Elle demeure voisine, aux barres d’erreurs près, à celle associée à la cristallisation du mélange (mesurée autour de 8100±750 K).

Pour faciliter la comparaison de la cinétique des processus, nous donnons ensuite dans la table 3.9, le temps pour lequel la formation des molécules HOD dans le mélange H₂O :CD₃OD s’est à moitié produite, en fonction des différentes températures d’étude. Ce temps est équivalent au temps de demi-vie de CD₃OD dans la glace d’eau. A cela est ajouté le temps de demi-cristallisation de notre mélange, qui correspond au temps pour lequel le mélange est à moitié cristallisé. Ces temps sont calculés à partir de l’équation 3.22.

L’analyse des temps caractéristiques des deux processus (Tab. 3.9) semble révéler que la cristallisation s’opère plus rapidement, d’autant plus que la température augmente. Par ailleurs la figure 3.28 décrivant l’évolution des fractions cristallisées et échangées à 130 K dans le mélange de glace H₂O :CD₃OD confirme cette tendance.

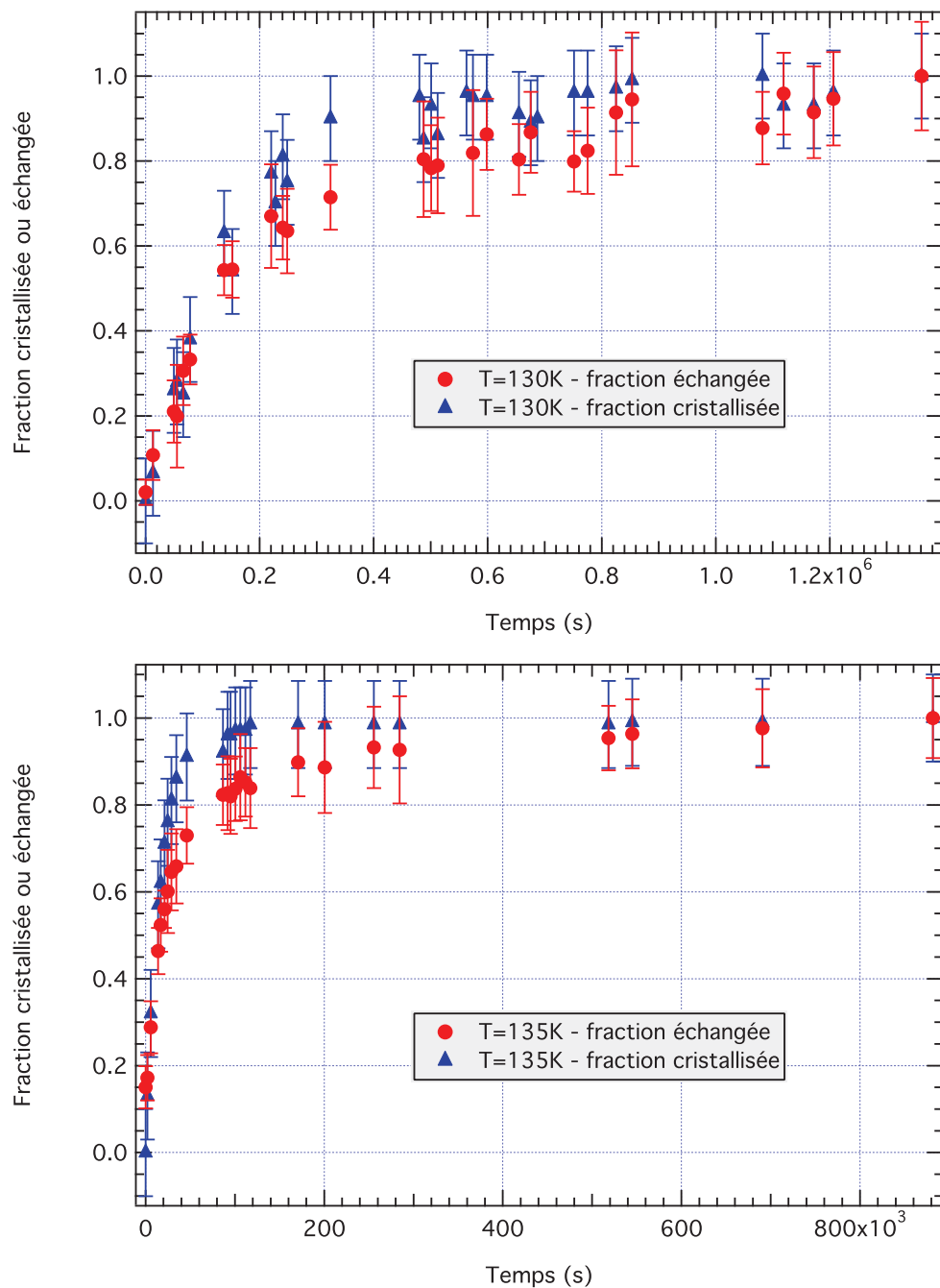


FIGURE 3.28 – A 130 K et 135 K, les fraction échangées et cristallisées sont tracées en fonction du temps.

TABLE 3.9 – Temps de demi-vie de CD₃OD ou de demi-formation de HOD et de demi-cristallisation en fonction des températures d'étude.

Température (K)	t _{1/2} de CD ₃ OD ou HOD	t _{1/2} de la cristallisation
140	1 heure	
135	8 heures	3 heures
130	2 jours	1 jour et demi
120	> 12 jours	

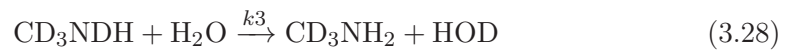
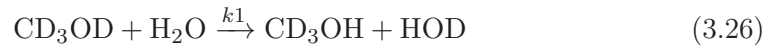
3.3 Discussion

3.3.1 Manifestations spectrales du Transfert H/D dans des mélanges de glaces H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂

Nos travaux présentés au § 3.2.5.2 et publiés en partie dans [Ratajczak *et al.* \(2009\)](#) ont montré qu'il se produisait à basse température dans des mélanges intimes de glace H₂O :CD₃OD et H₂O :CD₃ND₂ des échanges isotopiques H/D. L'apparition d'une nouvelle espèce dans le mélange au cours du chauffage, HOD en l'occurrence, indique, en effet, définitivement qu'un transfert de protons et deutérons s'est opéré dans ces glaces. Il a lieu à 110 K pour le mélange H₂O :CD₃ND₂, et à 120 K pour la glace H₂O :CD₃OD, indiquant qu'il s'opère peut-être plus efficacement en présence de molécules aminées. Très récemment, [Gálvez *et al.* \(2011\)](#) ont confirmé cette température d'échange par l'étude infrarouge d'un mélange de glace H₂O/D₂O, clôturant définitivement le lien précédemment envisagé entre échange isotopique et transition vitreuse autour de 136 K ([Souda, 2004](#)).

3.3.1.1 Des molécules spatialement liées

En outre, l'analyse infrarouge de ces glaces a révélé que **le transfert de proton se produit uniquement sur les fonctions hydroxyles du méthanol (CD₃OD) et amines de la méthylamine (CD₃ND₂), vraisemblablement à travers les liaisons hydrogènes**. Au cours de ces échanges isotopiques, une fraction des groupement O-D et N-D des molécules de méthanol et de méthylamine est par conséquent convertie respectivement en O-H et N-H, selon les réactions :



En effet, le mode vibrationnel ν_{OD} caractéristique de CD₃OD diminue au cours de la formation de HOD, indiquant que le groupement O-D de la molécule de méthanol disparaît effectivement. Il serait également intéressant d'observer comment se comportent les modes vibrationnels $\nu_{NH}(\text{NH}_2)$ de la méthylamine (CD₃NH₂) ou $\nu(\text{OH})$ du méthanol : CD₃OH, au cours de l'échange. Leur absorbance intégrée devrait augmenter au cours du temps, au fur et à mesure que les fonctions hydroxyles (OD) et amines (ND₂) se protonent. Toutefois, elles ne sont pas distinguables car immergées dans les modes d'étirement ν_1 et ν_3 de l'eau.

D'autre part les quelques changements spectraux mineurs observés parfois sur les modes vibrationnels caractéristiques du groupement CD_3 ne peuvent être imputables à un mécanisme d'échange qui se produirait sur la fonction méthyle. Ils sont en effet trop faibles. Ils résultent simplement :

- d'une modification de l'environnement perçue par les groupements méthyles des molécules, suite au transfert H/D.
- du processus de cristallisation en cours. Des effets spectroscopiques tels que l'apparition de bandes fines, peuvent effectivement être enregistrés consécutivement à la transition amorphe-cristalline du mélange.

Que l'échange s'effectue sur les groupements hydroxyles ou amines était largement attendu ; il est en effet connu qu'en phase aqueuse les échanges entre l'eau et $-\text{OH}$ ou $-\text{NH}$ sont instantanés à l'échelle de temps du laboratoire (Tuckerman *et al.*, 1995). A contrario, les groupements méthyles n'échangent pas de protons avec l'eau puisqu'ils ne forment pas de ponts d'hydrogènes avec les molécules environnantes. Les liaisons hydrogènes résultent, nous le rappelons, de l'interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène, lié par covalence à un autre atome électronégatif (donneur : il peut donc s'agir de O, N, S ; C n'est en revanche pas suffisamment électronégatif), et un deuxième atome électronégatif possédant une paire d'électrons non partagés (accepteur) (cf Annexe C). En phase liquide le transfert protonique est assuré soit par des réactions acido-basiques soit par effet tunnel. En phase solide en revanche, les mécanismes impliqués sont moins bien compris même s'il est évident que la liaison hydrogène est au centre de ces échanges physico-chimiques.

L'hypothèse de substitutions isotopiques, en phase solide, entre l'eau et le méthanol deutéré par réaction acido-basique est probablement à écarter. Le pK_a (cf Annexe C) de l'eau étant de 15.74 contre 15.2 pour le méthanol (valeurs extraites du site http://perso.numericable.fr/chimorga/Niveau_L1/tablo/tablo.php), le méthanol, est légèrement plus acide (e.g. Abrash, 2001; Gao, 2009) et pourrait transférer son deutéron à l'eau selon la réaction :



Néanmoins, comme nous le voyons, les pka (Annexe C) des deux espèces impliquées dans le transfert sont très voisins et la réaction 3.29 ne devrait pas se produire efficacement. L'effet isotopique sur l'acidité de ces espèces est en outre négligeable (Meot-Ner & Sieck, 1986). De plus, la dissociation du méthanol (Réaction. 3.29) nécessite logiquement plus d'énergie que la simple formation d'un complexe eau-méthanol dans la glace (par création de liaisons hydrogènes) (cf § 3.3.2.3 et Fig. 3.29). En effet, la dissociation engage une rupture de liaisons covalentes alors que la formation du complexe requiert une simple torsion des liaisons hydrogènes, déjà formées. De plus de récents calculs quantiques menés par nos collaborateurs théoriciens (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de Lille), montrent que la réaction :



conduit systématiquement à la formation d'un complexe eau-méthanol (état de transition) plutôt que par l'intervention du mécanisme suivant : CD_3O^- capterait le proton provenant de DH_2O^+ . Il se formerait vraisemblablement donc, avant l'échange

H/D, un complexe moléculaire eau-méthanol (état de transition) (cf § 3.3.2.3 et Fig. 3.29). Le transfert du proton serait ensuite assuré par les liaisons hydrogènes qui permettraient sa migration (cf Annexe C). Dans le cas du mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$, le mécanisme par formation d'un complexe eau-méthylamine deutéré $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ est tout à fait envisageable puisque les fonctions amines sont capables de former des liaisons hydrogènes dans la glace. Il n'est cependant pas exclu que l'échange isotopique procède entre ces deux espèces par réactions acido-basiques. CD_3ND_2 ($pK_a = 10,64$), base faible, est effectivement plus basique que l'eau ($pK_a = 0$) et il pourrait alors se produire la réaction suivante :



Par la suite, l'ion $\text{CD}_3\text{ND}_2\text{H}^+$ céderait son deutéron à OH^- , formant ainsi CD_3NDH . De la même manière et à partir de CD_3NDH , il pourrait se former CD_3ND_2 . Nous ne sommes pas parvenus expérimentalement à mettre en évidence la formation conjointe de ces deux espèces. Ce mécanisme est cependant basé sur une rupture de liaisons covalentes et requiert, par conséquent et à priori, une quantité importante d'énergie. Cela étant les échanges isotopiques entre H_2O et CD_3ND_2 sont observés à plus basse température en comparaison au mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, ce qui pourrait indiquer que les mécanismes mis en jeu sont différents.

Puisqu'il n'est pas clair à l'heure actuelle comment s'opère ces échanges isotopiques en phase solide, nous adoptons le modèle basé sur la formation d'un complexe moléculaire pour décrire ce processus. C'est un modèle qui premièrement pourrait s'appliquer aux deux mélanges étudiés, à défaut des réactions acido-basiques. De plus, il nécessite une quantité d'énergie moindre que celle impliquée dans la rupture des liaisons covalentes.

En partant de ce mécanisme hypothétique, les échanges se produisent de fait entre des couples de molécules spatialement liées et entre des groupements capables de former des liaisons hydrogènes (-OH,-NH). De plus, puisque la glace d'eau est largement majoritaire dans les mélanges étudiés, aux températures d'étude et sur les échelles de temps expérimental, le deutérium est transféré plus favorablement des molécules organiques à l'eau (réactions 3.26, 3.27, 3.28). La réaction inverse, autrement dit la deutération des molécules organiques, est en revanche statistiquement moins probable.

Le deutérium qui diffuse dans la glace circulera de molécules en molécules avec une probabilité plus élevée de rencontrer une molécule d'eau qu'une espèce organique.

En résumé, nous avons démontré qu'il existe dans le solide, et ce lorsqu'il est chauffé au dessus de 110 K, un mécanisme d'échange du deutérium, les groupements hydroxyles ou amines des molécules diluées dans le solide transférant leur deutérium à l'eau environnante.

3.3.1.2 État d'agrégation

En outre, la croissance (intensité et absorbance intégrée) et variations spectrales notées, du mode vibrationnel $\nu_{OD}(\text{HOD})$, témoin de la formation de HOD dans les mélanges, sont liées à l'efficacité du transfert H/D, lui-même influencée entre autre

par l'état d'agrégation des molécules et de la matrice de glace d'eau. En effet, les évolutions spectroscopiques dépendent étroitement des conditions de formation du mélange (température de dépôts, vitesse de dépôts, température d'étude, angle d'incidence...) (Schmitt *et al.*, 1992; Stevenson *et al.*, 1999) mais aussi des espèces présentes dans le mélange et de leurs concentrations relatives (e.g. Quirico & Schmitt, 1997a,b). Nous pouvons par exemple envisager la présence d'agrégats de plusieurs molécules de CD_3OD ou CD_3ND_2 , qui les empêcheraient de transférer en phase condensée leurs deutériums à l'eau.

3.3.1.3 Sources de mobilité protonique

Si la réalité de l'échange D-H ne prête pas à discussion, les mécanismes impliqués ne sont pas élucidés (Lee *et al.*, 2007). En phase solide, les réactions d'échange H/D réclament à fortiori des protons mobiles, obtenus à basse température par :

- synthèse de protons libres par irradiation (e.g. Devlin & Richardson, 1984; Wooldridge & Devlin, 1988; Weber *et al.*, 2009)
- utilisation de dopants (Johari, 2002) tel que NH_3 ou HCl . Ces dopants provoquent l'apparition de défauts ioniques ou de Bjerrum dans la glace. Les défauts Bjerrum (cf Annexe C) sont des liaisons hydrogènes défectueuses dans la matrice de glace, produites par la réorientation ou l'arrangement de molécules d'eau. On peut trouver une liaison sans hydrogène (défaut L) et une autre avec deux hydrogènes (défaut D) (Hobbs, 1974). Ces défauts jouent un rôle majeur dans la dynamique de la matrice de glace en assurant par exemple le transport de charge ou l'échange de protons avec les molécules d'eau environnantes. On parle lorsqu'il s'agit des mouvements de protons associés à ces défauts, d'un mécanisme dit "hop-and-turn" (Collier, 1983; Wooldridge & Devlin, 1988; Johari, 2002; Souda, 2003b).
- effet tunnel avec une efficacité moindre (Uras-Aytemiz *et al.*, 2001).

Cette mobilité peut même être accrue à plus haute température avec la diffusion des molécules d'eau (Livingston *et al.*, 1997) et/ou par le réarrangement moléculaire apporté par la cristallisation (Souda, 2004) (cf Annexe C). En effet, lors de la cristallisation, les molécules s'ordonnent entre elles progressivement selon une maille géométrique, généralement cubique, jusqu'à former une glace dite cubique (notée Ic). Cette transformation s'accompagne d'une importante modification du réseau des liaisons hydrogènes. Plus précisément, la disparition des défauts ponctuels et l'agencement des molécules d'eau s'effectuent selon des mouvements de translation et rotation. Or ces mouvements ne sont possibles que si simultanément, au moins plusieurs des liaisons hydrogènes (dans la glace 4 liaisons hydrogènes entourent une molécule d'eau) sont rompues pour par la suite se reconstruire (e.g. Jenniskens & Blake, 1994, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997).

De cette mobilité existante dans notre échantillon va indéniablement dépendre l'efficacité de la substitution H/D.

3.3.1.4 Transfert H/D et Cristallisation : le mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$

Au cours de nos expériences, les variations spectrales des modes d'étirement ν_1 et ν_3 et du mode de libration (caractéristique de la glace d'eau) indiquent que

s'opère une transition-amorphe cristalline dans nos mélanges $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, d'autant plus vélocité que la température est élevée. Cette transition semble par ailleurs en cours lorsque les tous premiers échanges apparaissent. Consécutivement, pour le mélange eau/méthanol, des diminutions de certains modes vibrationnels de CD_3OD tels que ν_{CO} sont notées, démontrant qu'**une partie du méthanol est évaporée lors de la cristallisation**. Schmitt *et al.* (1992) et Jenniskens & Blake (1996) avaient déjà constaté de telles évaporations lorsque des molécules étaient piégées dans des glaces amorphes.

D'autre part, des effets spectraux, assez ératiques (dépendant à priori des conditions expérimentales) :

- décalage en fréquence vers les basses ou hautes fréquences
- élargissement ou amincissement
- augmentation de l'intensité

sont notés sur le mode vibrationnel, $\nu_{\text{OD}}(\text{HDO})$ ($2220\text{--}2440\text{ cm}^{-1}$), traceur des échanges H/D. Ces effets semblent coïncider avec la transition amorphe-cristalline du mélange de glace.

Hage *et al.* (1994) ont par ailleurs étudié la cinétique de cristallisation d'un solide amorphe d'eau par spectroscopie infrarouge, à travers le mode vibrationnel d'étirement $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$. Plus exactement, la glace amorphe (HGW cf Annexe C) a été préparée par projection rapide d'un jet de gouttelettes sur une fenêtre BaF_2 maintenue à 78 K. Cette glace est composée (rapport massique) de 2% de D_2O dans H_2O . De plus, les échanges isotopiques s'opérant dans les gouttelettes, les molécules HOD sont de fait créées en phase liquide avant la formation du solide amorphe d'eau. Ces auteurs ont noté que le mode d'étirement de HOD s'affine et se décale vers les basses fréquences tout au long de la mutation de l'échantillon en glace cubique (2440 à 2420 cm^{-1}). Il en résulte une augmentation d'intensité de cette bande, corrélée à la cristallisation. Il est de fait à priori difficile de séparer de ce mode les effets spectraux associés à la cristallisation de ceux liés aux échanges. En conséquence, le mode $\nu_{\text{OD}}(\text{HDO})$ pourrait être un traceur des deux processus.

Néanmoins, dans nos différentes études sur des mélanges de glace, l'absorbance intégrée mesurée à partir de la bande $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ croît considérablement. Cette absorbance intégrée est directement proportionnelle à la concentration en HOD dans la glace (cf Eq. 3.12), démontrant que des molécules HOD sont effectivement créées dans nos échantillons. Lorsqu'ils étudiaient les effets de la cristallisation sur cette bande, Hage *et al.* (1994) ne notaient en revanche aucune augmentation significative de son absorbance intégrée. L'évolution de l'absorbance intégrée de ce mode trace donc la cinétique des échanges H/D. Certes, comme pointé avec la figure 3.12, les changements de phase de la glace peuvent influencer sur l'absorbance intégrée des modes vibrationnels. Mais cette influence reste mineure et négligeable. L'absorbance intégrée des bandes vibrationnelles caractéristiques de l'eau augmente à 110 K d'un facteur compris entre 1.05 et 1.2 en 8 jours (Fig. 3.12). Pour des températures allant jusqu'à 140 K et sur une quinzaine de jours, cette augmentation peut même atteindre 1.35. En comparaison, à 120 K, en 30 h seulement, l'absorbance intégrée

du mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$ peut enregistrer des croissances considérablement plus larges d'environ un facteur 19. Ce facteur peut même atteindre des valeurs autour de 35 pour des durées d'étude de 90 h et des températures évoluant entre 120 K et 130 K (Fig. 3.12). En terme de pourcentage, la cristallisation pourrait donc influencer à maxima autour de 4% sur l'évolution de l'absorbance intégrée du mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$. Ce pourcentage est négligeable au regard des erreurs déterminées sur l'absorbance intégrée de la bande HOD (cf § 3.1.3.1).

D'autre part les variations spectrales, amincissement et décalage vers les basses fréquences, observées par Hage *et al.* (1994) consécutivement à la cristallisation, ne sont que très rarement constatées avec les glaces $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ étudiées dans ce chapitre (à noter toutefois que les spectres du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$ sont affectés de la sorte entre 120 K et 130 K, lorsque la cristallisation est suffisamment avancée). Pis, des évolutions contraires sont parfois constatées. Plusieurs raisons à cela : premièrement, dans nos études nous suivons les échanges isotopiques au cours de la transition amorphe-cristalline. La bande vibrationnelle $\nu_{OD}(\text{HOD})$ augmente au fur et à mesure de la formation dans le mélange de la molécule HOD. En conséquence son absorbance intégrée croît, masquant probablement dans certain cas l'amincissement effectif de la bande suite à la cristallisation. Deuxièmement dans leur expérience, la température d'analyse était constante, typiquement 144 K, alors que la notre augmente au cours et selon l'étude. Nous connaissons désormais les effets spectroscopiques associés au chauffage, qui tend à élargir les bandes vibrationnelles (cf § 3.2.4.2). Troisièmement, les concentrations fluctuent d'une expérience à l'autre, pouvant induire, lorsque la concentration en HOD croît dans le mélange, un élargissement du mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$. Enfin, les espèces considérées sont différentes ($\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ contre $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$), les interactions entre les molécules également. L'influence de l'environnement sur la spectroscopie des glaces n'est pas négligeable puisqu'elle peut déplacer en fréquence, dans un sens ou dans l'autre, les pics vibrationnels caractéristiques des espèces analysées.

Il vient d'être démontré qualitativement qu'il existe une corrélation évidente entre les processus de cristallisation et d'échange. Des effets spectroscopiques associés aux deux mécanismes sont par ailleurs constatés sur les modes vibrationnels des mélanges de glaces, et en particulier sur le mode $\nu_{OD}(\text{HOD})$. La séparation spectroscopique de ces mécanismes demeure de fait difficile. Malgré tout, l'évolution de l'absorbance intégrée du mode d'étirement $\nu_{OD}(\text{HOD})$ n'est que dans une très moindre mesure influencée par le processus de cristallisation. Il reste par conséquent un outil précieux d'étude des échanges isotopiques.

Nous discutons ci-dessous de l'analyse cinétique menée au cours de ce chapitre.

3.3.2 Cinétique des échanges isotopiques et de la cristallisation en phase solide

3.3.2.1 Les limites de la cinétique en phase solide

Contrairement à la cinétique en phase gaz, généralement bien décrite par un processus unique, la cinétique en phase solide implique une série de processus interdépendants (Vyazovkin & Wight, 1997). Par exemple, les cinétiques des réactions thermiquement activées telles que les échanges H/D, doivent être suivies sous chauffage. Un des problèmes majeurs de ces expériences réside dans le fait que l'échantillon doit être amené à la température d'étude. Au cours de cette période de chauffage, le mélange de glace ($\text{H}_2\text{O} : \text{CD}_3\text{OD}$ par exemple) subit des transformations (Jenniskens & Blake, 1994, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997, e.g.), susceptibles d'affecter l'analyse cinétique ultérieure. Pour minimiser ces perturbations un même chauffage linéaire ($0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) est appliqué d'une expérience à l'autre (cf § 3.2.1). Cette rampe en température permet ainsi d'atteindre la température d'étude dans des conditions identiques.

A cela s'ajoute les conditions particulières et changeantes de la phase solide durant l'analyse cinétique. En effet, les réactions s'y produisant sont locales et leur environnement en perpétuelle évolution. Par exemple, les échanges H/D dans nos mélanges de glaces s'effectuent localement entre les groupements hydroxyles de l'eau et les fonctions $-\text{OD}$ du méthanol deutéré. Ces substitutions isotopiques nécessitent certaines rotations des molécules impliquées, qui lorsque contraintes et gênées réduisent l'efficacité du transfert de protons et deutérons. En parallèle, durant l'échange, les protons transférés diffusent à travers les liaisons hydrogènes de la glace (e.g. Pines & Huppert, 1985; Agmon *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 2007), modifiant au fur et à mesure l'environnement des réactions futures. De plus, au cours du transfert protonique, comme discuté en amont, notre mélange se cristallise. Plus précisément, les molécules s'ordonnent entre elles selon une maille cubique. En particulier la disparition des défauts dans la glace engendre la rupture et la formation de liaisons hydrogènes (e.g. Jenniskens & Blake, 1994, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997). Enfin, la présence de phénomènes locaux tel que les fentes, défauts ou radicaux piégés par exemple, rend l'environnement particulièrement instable, et ce tout au long de la transformation chimique.

En résumé, un traitement rigoureux de la cinétique des échanges H/D en phase solide, nécessiterait de considérer, en plus de la transformation chimique étudiée, l'ensemble des processus physiques (chacun avec sa propre énergie d'activation) modifiant l'environnement de chaque réactions et impactant de fait sur l'énergie d'activation globale (Park *et al.*, 2010).

Les méthodes les plus répandues, basées sur un modèle de cinétique unique, échouent généralement dans l'analyse de la dynamique du processus et ce pour deux raisons notables. Premièrement, la véritable forme fonctionnelle décrivant l'évolution des concentrations en fonction du temps n'est presque jamais connue et les paramètres d'Arrhenius résultants sont généralement biaisés. Deuxièmement, un modèle cinétique donné est seulement capable de déterminer un unique jeu de paramètres cinétiques pour toute la durée de la réaction. Au contraire, il est largement suspecté et

admis que l'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel change au cours de la réaction, et ce pour toutes les raisons évoquées ci-dessus (Vyazovkin & Wight, 1997).

Cela étant, nous savons que les mécanismes impliqués dans les échanges isotopiques ou la cristallisation sont divers et complexes. De plus, leur séparation demeure difficile (Lee *et al.*, 2007). En conséquence, nous avons considéré un modèle de cinétique unique et une seule énergie d'activation est déterminée pour chaque processus étudié.

Ce modèle de cinétique est basé, pour les échanges isotopiques, sur l'hypothèse que la réaction de transfert entre CD_3OD et H_2O suit une loi de vitesse du premier ordre. La réaction inverse est supposée statistiquement improbable.

Pour la cristallisation par ailleurs, nous avons considéré premièrement une loi d'Avrami, sensée décrire assez justement le processus, mais également une loi exponentielle du premier ordre.

3.3.2.2 Transfert H/D, mécanismes associés et énergies d'activation

Notre étude sur la cinétique des échanges isotopiques dans une glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ a premièrement révélé que le processus est fortement moins efficace pour des températures basses, en deçà en particulier de 130 K. En dessous de cette valeur, la constante de vitesse, k_{ex} , associée est en effet considérablement réduite, au point que ce mécanisme ne parvient pas, sur une échelle de temps appréciable de l'expérimentateur, à son terme. Nous savons par ailleurs que les échanges H/D réclament des protons mobiles. D'après (Moon *et al.*, 2008), la diffusion protonique est effectivement fortement annihilée pour des températures $T < 130$ K (Moon *et al.*, 2008), confirmant de fait nos observations. De plus, **dans la glace la barrière énergétique des échanges entre l'eau et le méthanol deutéré, extraite de notre étude cinétique, est assez élevée : $\sim 6745 \pm 374$ K**, et nécessite par conséquent des températures suffisamment hautes pour que ce processus s'y produise efficacement.

Par comparaison à notre énergie d'activation des échanges isotopiques et puisque les ponts d'hydrogènes sont impliqués dans ces transferts H/D, l'énergie d'une liaison hydrogène est de quelques dizaines de kiloJoules par mole (e.g. Amir, 2003; Cavillon, 2004), atteignant à maxima 40 kJ.mol^{-1} . Elle est par exemple d'environ $22,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour un dimère d'eau (Cavillon, 2004). Converties en kelvin cela équivaut à des énergies comprises entre 1000 et 5000 K, quelque peu inférieures à l'énergie d'activation des échanges H/D.

L'énergie d'activation estimée par notre étude est cependant discutable, car basée entre autre sur une gamme trop restreinte de température.

De plus, comme déjà expliqué, notre étude ne distingue pas les différents processus impliqués dans ces échanges : diffusion des molécules d'eau, mobilité des défauts Bjerrum ou encore transferts de protons par effet tunnel.

Par exemple, l'énergie de la diffusion des molécules d'eau, entre 150 K et 170 K dans un solide de glace est évaluée autour de 8500 ± 400 K (Livingston *et al.*, 1997). La constante de vitesse, associée à cette diffusion et extrapolée à des températures typiques des nuages moléculaires interstellaires (20 K), indique que cette diffusion

dans la glace est en pratique gelée à ces températures (e.g. Goto *et al.*, 1986; George & Livingston, 1997; Livingston *et al.*, 1997).

En outre, Devlin et coauteurs (Collier, 1983) ont examiné la mobilité des défauts Bjerrum (cf Annexe C) en phase solide en étudiant par spectroscopie infrarouge la réaction d'échange H/D entre H₂O et D₂O. Ils ont déduit de leur étude que l'énergie d'activation de la formation et migration des défauts Bjerrum dans une glace dopée avec un excès de proton, à des températures comprises entre 135 K et 150 K, est de l'ordre 6000±400 K. Cette valeur, en comparaison à celle de la diffusion moléculaire, indique que les défauts Bjerrum meurent plus facilement à basse température.

Comme déjà évoqué, l'effet tunnel peut également être responsable de réactions de substitution isotopique dans des matrices de glace (Collier, 1983). Il induit en effet un transfert protonique au sein de la glace pure avec formation de H₃O⁺ et OH⁻, et ce à des températures où aucune réaction ne peut logiquement être thermiquement activée. Les valeurs reportées de ces énergies dans le solide oscillent entre 4800 et 15600 K (e.g. Hobbs, 1974; Collier, 1983). Par exemple, Devlin et coauteurs estimaient à partir du transfert protonique entre H₂O et D₂O, une énergie d'activation des échanges H/D dans un échantillon de glace d'épaisseur micrométrique (0.1µm) autour de 4800±400 K.

Nous pouvons noter enfin que cette valeur d'énergie, déduite d'une étude sur les échanges H/D, est très inférieure à la mesure de l'énergie d'activation (8050±400 K) associée à la cristallisation d'un mélange de glace H₂O :D₂O (Hage *et al.*, 1994). Les différences d'énergie de ces deux processus, pourtant à priori corrélés (cf § 3.3.1.4), pourraient indiquer que les échanges H/D se déclenchent plus facilement que la transition amorphe-cristalline.

Il serait également fort intéressant de pouvoir comparer notre cinétique du transfert isotopique entre CD₃OD et H₂O à la cinétique des échanges H/D dans le mélange CD₃ND₂ :H₂O, attendue très voisine, qui fournirait des informations quant à l'efficacité de ces échanges selon le type de fonctions chimiques.

On notera en conclusion que les gammes d'énergies déduites des expériences sont larges et reflètent la difficulté de ces études.

3.3.2.3 Calcul quantique de la réaction d'échange entre H₂O et CD₃OD

Afin d'étudier la cinétique de notre réaction 3.26 sur une gamme de température plus importante (0 à 1000 K) et de confronter les résultats expérimentaux à la théorie, nous avons conduit avec nos collaborateurs de Lille dont le théoricien Phillip Peters (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de Lille) des calculs quantiques sur les échanges isotopiques se produisant par effet tunnel entre une molécule de méthanol deutéré et une, deux ou trois molécules d'eau :



X représentant 0, 1 ou 2 molécules d'eau.

La méthodologie est décrite dans (Peters *et al.*, 2011). L'étude de l'interaction entre

CD_3OD et H_2O est réalisée en utilisant la théorie de perturbation Møller-Plesset MP2/aug - cc - pVTZ. Cette étude permet de déterminer le chemin réactionnel pour la réaction 3.32. D'une part, Les géométries des réactants et leurs interactions sont optimisées pour minimiser l'énergie du système et permettre le transfert H/D. D'autre part les géométries et énergies des réactants et du ou des complexes eau-méthanol deutéré (états de transitions (TS), Fig. 3.29) sont calculées tout au long du transfert H/D.

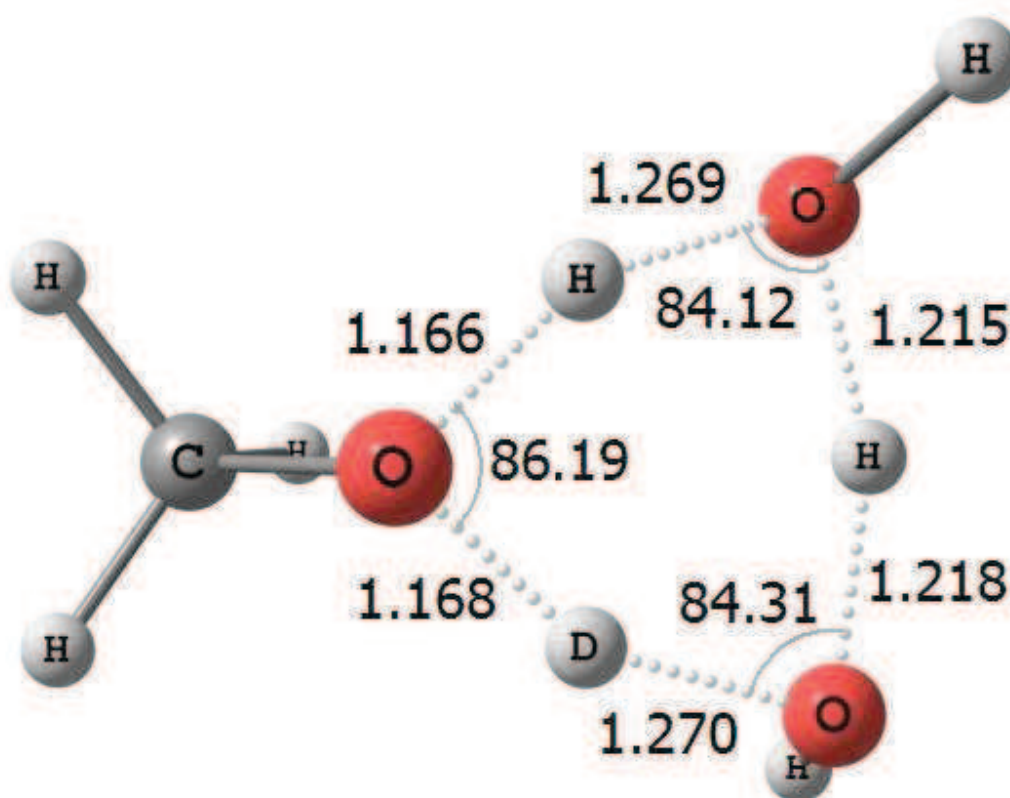


FIGURE 3.29 – État de transition de la réaction entre deux molécules deutérées de méthanol et une molécule d'eau. La géométrie de ce complexe moléculaire est calculée en utilisant la théorie de perturbation Møller-Plesset.

Le potentiel de la réaction 3.32 est calculé pour chaque coordonnée de réaction et la constante de vitesse est déduite des potentiels. Le formalisme utilisé est décrit ci dessous.

Dans l'hypothèse où l'échange a lieu via effet tunnel et dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, la constante de vitesse de l'échange k est donnée en fonction de l'énergie vibrationnelle E_n de la molécule par (e.g. Landau & Lifshitz, 1965; Skodje *et al.*, 1981) :

$$k(E_n) = \nu_0 \times P(E_n) \quad (3.33)$$

avec ν_0 la fréquence caractéristique du mécanisme d'échange entre l'eau et le méthanol deutéré, $E_n = h\nu_0 (n + 1/2)$ l'énergie vibrationnelle en considérant un oscillateur

harmonique et $P(E_n)$ la probabilité de traverser la barrière de potentiel par effet tunnel.

La probabilité de transfert par effet tunnel ainsi que les constantes de vitesse sont alors calculées en utilisant la théorie Wentzel Kramers Brillouin (WKB) (e.g. [Landau & Lifshitz, 1965](#); [Skodje et al., 1981](#)).

La probabilité $P(E_n)$ est donnée par :

$$P(E_n) = e^{-2\theta(E_n)} \quad (3.34)$$

avec $\theta(E_n)$ l'action intégrale :

$$\theta(E_n) = \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{\mu(U(s) - E_n)} ds \quad (3.35)$$

μ représente la masse réduite correspondant au mouvement du système au cours de l'échange à la fréquence ν_0 . ds a l'unité d'une longueur plus exactement du rayon de bohr³.

Dans l'équation 3.35 $U(s)$ est la valeur du potentiel au point s .

Dans les calculs théoriques, ds aura cependant l'unité du bohr.amu^{1/2} et l'équation 3.35 sera en conséquence modifiée comme s'en suit :

$$\theta(E_n) = \frac{\sqrt{2}}{\hbar} \int_{s_1^*}^{s_2^*} \sqrt{(U(s^*) - E_n)} ds^* \quad (3.36)$$

Notons que lorsque $T \rightarrow \infty$, $\theta(E_n) \rightarrow 0$ et $P(E_n) \rightarrow 1$. De fait, $k(E_n) \rightarrow \nu_0$. Pour des réactions impliquant 2 ou 3 molécules d'eau, la fréquence ν_0 est donnée par les calculs théoriques autour de 252 cm^{-1} soit $7.56 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. De plus, lorsque $T \rightarrow 0 \text{ K}$, $E_n = \frac{h\nu_0}{2}$. De fait, $\theta(E_n)_{T=0} > \theta(E_n)_T$ et $P(E_n)_{T=0} < P(E_n)_T$. En conséquence $k(E_n)_{T=0} < k(E_n)_T$ et $k(E_n)$ tendra vers une constante.

D'autre part si on considère une barrière de potentiel rectangulaire de largeur a et de hauteur $U(s) - E_n = Ea$, $\theta(E_n)$ s'écrit :

$$\theta(E_n) = -\left(\frac{a}{\hbar}\right) \sqrt{2\mu(Ea)} \quad (3.37)$$

et nous obtenons alors la relation suivante, donnée par ([Watanabe & Kouchi, 2008](#)) :

$$k(E_{ech}) \approx \nu_0 \exp \left[-\left(\frac{2a}{\hbar}\right) \sqrt{2\mu E_{ech}} \right] \quad (3.38)$$

où E_{ech} représente l'énergie d'activation de l'échange.

La constante de vitesse k est alors reliée à T par une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$k(T) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} k(E_n) e^{\gamma}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\gamma}} \quad (3.39)$$

où

$$\gamma = \frac{-nh\nu_0}{k_b T} \quad (3.40)$$

La figure 3.30 donne le potentiel de la réaction 3.32 en fonction des coordonnées de réaction (s^*).

3. Le rayon de bohr est la longueur caractéristique séparant l'électron du proton

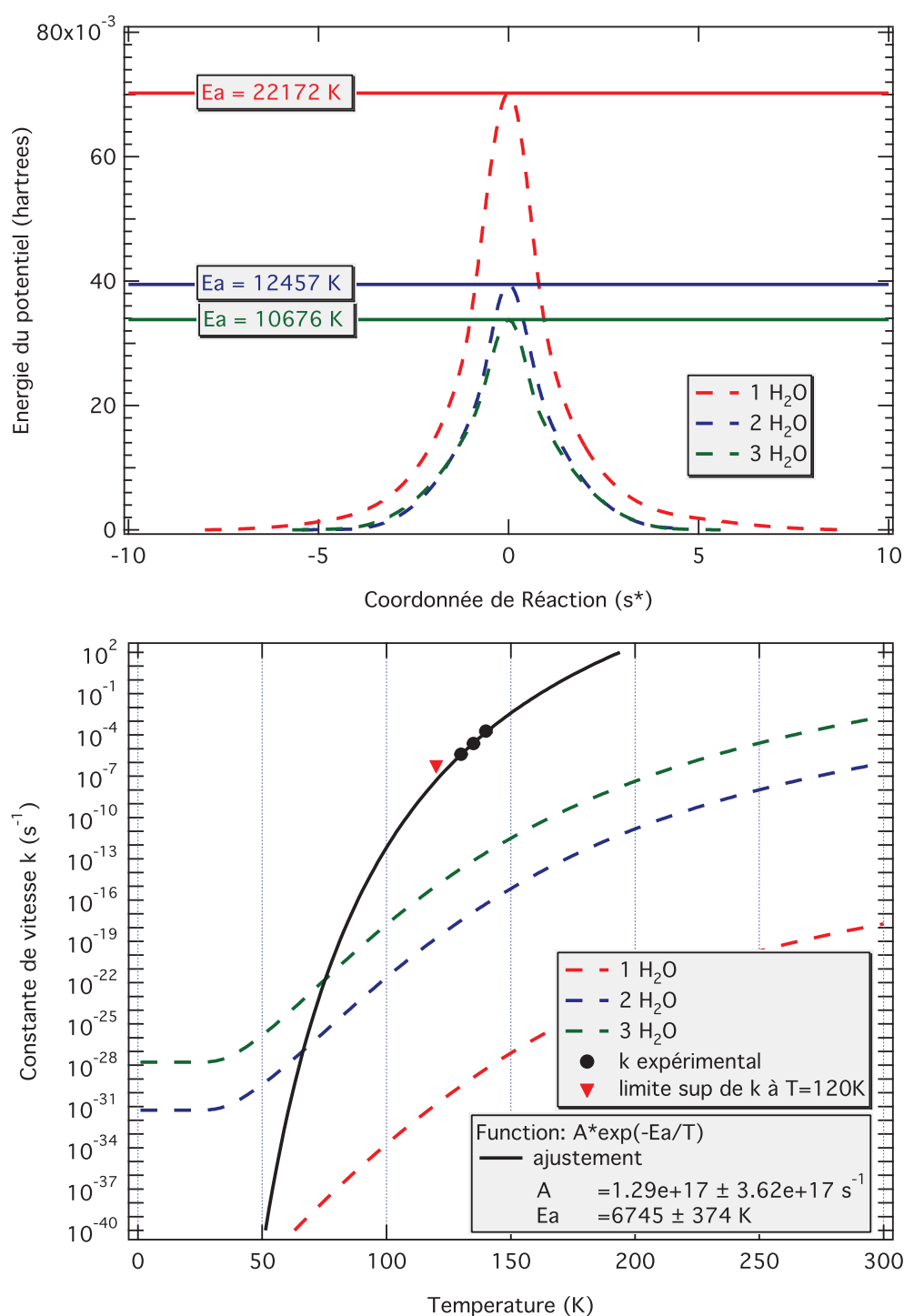


FIGURE 3.30 – En haut- Le potentiel est calculé pour la réaction entre CD_3OD et 1, 2 ou 3 molécules d'eau. L'énergie du potentiel est donnée en hartrees et déterminée en fonction des coordonnées de réaction. Les coordonnées de réaction sont données en $\text{bohr} \cdot \text{amu}^{\frac{1}{2}}$. En bas- Les constantes de vitesse sont calculées entre 0 et 300 K via la théorie MP2 pour la réaction entre CD_3OD et 1, 2 ou 3 molécules d'eau (traits en pointillés). Les constantes de vitesses de la réaction de transfert isotopique se produisant dans un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$, déduites des expériences, sont également montrées (rond et triangle). Un ajustement de ces constantes expérimentales avec une loi d'Arrhenius est représenté par un trait noir.

Nous notons que la barrière de potentiel est particulièrement élevée lorsque l'échange isotopique se produit entre 1 molécule d'eau et CD_3OD (~ 22000 K). Elle est divisée de moitié lorsque le transfert implique deux molécules d'eau (~ 12500 K). Avec 3 molécules d'eau, la barrière est estimée autour de 10500 K. L'ajout d'autres molécules d'eau ne diminuent que très légèrement la barrière de potentiel. Cela étant, avec 1, 2 ou 3 molécules d'eau, la barrière d'activation demeure sensiblement plus élevée que celle déduite de notre étude cinétique (6745 ± 394 K). Les constantes de vitesses, calculées à partir des barrières de potentiel et de la méthode WKB (théorie semi-classique), sont données sur la figure 3.30 entre 0 et 300 K. Ces constantes sont comparées aux constantes de vitesses déduites de nos expériences.

Nous observons que plusieurs ordres de grandeur séparent les résultats expérimentaux des calculs semi classiques basés sur un traitement *ab initio*. Le modèle quantique avec 3 molécules d'eau donne par ailleurs les meilleurs résultats (les plus proches des mesures expérimentales). Mais le calcul des barrières de potentiel via MP2 n'est précis qu'à quelques Kcal.mol^{-1} . En conséquence, nous avons ajusté le potentiel déterminé pour 3 molécules d'eau, en fixant la hauteur de la barrière à la valeur expérimentale (6745 ± 394 K) (Fig. ??). Le facteur d'échelle appliqué correspond à une correction d'environ 7 Kcal.mol^{-1} , certes légèrement supérieure aux erreurs associées aux calculs via MP2. Nous donnons également sur la figure ??, la constante de vitesse déduite de ce potentiel corrigé et calculée avec la méthode WKB (théorie semi-classique). Entre 120 K et 140 K, théorie et expérience sont en accord à mieux qu'un facteur 5. Les ordres de grandeur des constantes de vitesses théoriques ou expérimentales sont effectivement en adéquation. En revanche, les pentes ne coïncident pas. En deçà de 120 K, la constante de vitesse est probablement surestimée avec le calcul quantique et constitue de fait une limite supérieure à la constante de vitesse réelle en phase solide de la réaction entre CD_3OD et H_2O . En effet, nous nous plaçons ici dans un cas idéal où les géométries sont optimisées (avec très peu de molécules) dans l'optique de ce transfert. Dans les conditions réelles et interstellaires, l'agencement des molécules dans la glace sera plus difficile. Il dépendra des structures, des températures et de la matrice de glace.

A ce jour donc, théorie et expérience ne sont visiblement pas en accord et seule une limite supérieure de la constante de vitesse à basse température a pu être déterminée avec une méthode *ab initio*. Le problème majeur de ces calculs réside dans le fait que nous déterminons des géométries idéales pouvant être assez éloignées des conditions réelles. De plus nous ne considérons qu'un seul mécanisme associé à l'échange isotopique ; l'effet tunnel. Or ces échanges sont générés par un ensemble de processus (migration des défauts ponctuels dans la glace, cristallisation, diffusion protonique...) interagissant les uns avec les autres. Actuellement, nous travaillons à l'amélioration des calculs quantiques et de notre compréhension du mécanisme d'échange dans le but de produire d'une part une constante de vitesse des échanges plus précises sur une large gamme de température et d'autre part de pouvoir l'injecter dans les modèles gaz-grains actuels (e.g. Garrod & Herbst, 2006; Chang *et al.* , 2007;

Aikawa *et al.* , 2008; Taquet *et al.* , 2011). Une future collaboration avec des scientifiques de l'IPAG dont le modélisateur Vianney Taquet est à envisager.

3.3.2.4 État d'avancement et énergie d'activation de la cristallisation

Notre analyse cinétique du processus de cristallisation se produisant dans un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ est basée sur deux modèles. Le premier s'appuie sur l'utilisation d'une loi d'Avrami et le second met en jeu une loi exponentielle. La loi d'Avrami est généralement considérée pour décrire des processus se déroulant en deux étapes : germination et croissance, et paraît de fait adaptée pour dépeindre la physique du phénomène de cristallisation. Néanmoins il est vrai qu'elle ne permet d'extraire qu'une seule constante de vitesse, ne dissociant pas les deux étapes du processus. Cela étant, cette méthode n'a pas permis d'obtenir des constantes de vitesses précises (cf Tab. 3.7). En se penchant sur les coefficients d'Avrami extraits, nous constatons qu'ils sont anormalement bas, $n \leq 1$. Ils sont en effet logiquement attendus entre 1 et 4 (e.g. Hage *et al.* , 1994; Kondo *et al.* , 2007).

Les auteurs Pradell *et al.* (1998), suivis par Bruna *et al.* (2006), se sont intéressés à ces coefficients $n \leq 1$. En étudiant les effets des taux de saturation et des mécanismes de diffusion et germination sur les exposants d'Avrami, ils sont parvenus à démontrer que les coefficients d'Avrami $n \leq 1$ décrivent l'avancement de la transition amorphe-cristalline. Dans notre cas d'étude, la valeur de ces coefficients pourraient signifier, que le processus de cristallisation est déjà fortement amorcé (à plus de 80%), lorsque les premiers échanges H/D à 130 K et 135 K apparaissent. Nous rappelons par ailleurs que le début de la transition amorphe cristalline de la glace d'eau est observé à partir de 100 K d'après Jenniskens & Blake (1996); Jenniskens *et al.* (1997). En dessous, la cristallisation s'opère sur des échelles de temps extrêmement longues. Malgré tout, les traceurs infrarouges (ν_1 et ν_3) ($\sim 3300\text{cm}^{-1}$) utilisés semblaient indiquer une phase plutôt amorphe du mélange de glaces, démontrant probablement que la sensibilité de ces traceurs à la phase amorphe restreinte de la glace, c'est à dire un mélange entre une phase strictement amorphe et des cristallites de glace cubique (Jenniskens & Blake, 1996; Jenniskens *et al.* , 1997), est limitée. Par ailleurs, les exposants d'Avrami (0.85 ± 0.15 pour 135 K contre 0.90 ± 0.1 pour 130 K) sont de plus très similaires, aux barres d'erreurs près. La cristallisation n'est à priori aucunement plus avancée pour une des deux températures, alors qu'elle devrait logiquement l'être pour $T = 135$ K.

En se basant donc sur ces coefficients d'Avrami et l'état d'avancement de la cristallisation, nos points de mesures à 130 K et 135 K décrivent probablement l'épilogue de la cristallisation. Ils ne contraignent pas suffisamment par conséquent la constante de vitesse k_{cr} déduit de l'ajustement par une loi d'Avrami.

A contrario, la méthode basée sur une loi exponentielle a permis de déterminer une énergie d'activation. Son utilisation est parfaitement justifiée si on considère que le processus de cristallisation est effectivement fortement avancé aux températures d'étude. Dans ce cas précis, le coefficient de la loi d'avrami tend vers 1 (Bruna *et al.* , 2006) et conduit effectivement à considérer une loi exponentielle (cf Eq. 3.20).

Certes, l'énergie d'activation mesurée pour la cristallisation du mélange

$\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ est entachée d'hypothèses, d'approximation et de sources d'erreurs. La cristallisation fortement avancée aux températures d'étude constitue un premier problème. L'approximation que le tout premier spectre de ce mélange acquis aux températures d'étude décrit une phase strictement amorphe de la glace, est en effet discutable. D'autre part, la gamme de température analysée est trop restreinte et les points de mesures trop peu nombreux. Il nous faut définitivement d'autres mesures pour évaluer plus précisément l'énergie de ce processus.

Cela étant, notre étude cinétique de la cristallisation sur un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ a tout de même permis d'extraire une énergie d'activation de ce processus autour de 8100 ± 750 K. Il doit être souligné que cette énergie est très voisine de celle de la cristallisation d'un mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ (8050 ± 400 K) (Hage *et al.*, 1994). Par le passé, Schmitt *et al.* (1989) mesuraient des énergies d'activation assez différentes de l'ordre de 5000 K lorsqu'ils étudiaient la cristallisation de mélanges de glace $\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$. Ces différences pourraient indiquer l'influence du deuxième constituant (autre que l'eau), même minoritaire, sur le processus de cristallisation du mélange. De plus, comme discuté par Hage *et al.* (1994), nous ne connaissons pas clairement les effets sur la cinétique d'une cristallisation en dessous de la traditionnelle température de transition vitreuse (T_g) de 136 K. Les auteurs Hage *et al.* (1994) ont en particulier réalisé une série de mesures avec des températures supérieures à T_g . A contrario nos études balaient une gamme de température en dessous et au dessus de 136 K. Des énergies d'activation sensiblement très voisines sont extraites des deux expériences, qui semblent n'indiquer aucune influence de la T_g sur le processus de cristallisation.

D'autre part nous avons pu constater, avec la table 3.7, que la vitesse du changement de phase amorphe - cristalline dans le mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ est fortement réduite pour des températures en deçà de 135 K. Schmitt *et al.* (1992) avait souligné en extrapolant leurs données avec une simple loi d'Arrhenius que, pour des T voisins de 90 K, l'entière cristallisation d'une glace d'eau devait se produire en 10^5 ans (Fig. 3.31).

En comparant les valeurs de la figure 3.31, correspondant aux temps de cristallisation d'une glace d'eau en fonction de la température, à ceux de notre mélange $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ (Tab. 3.9), nous trouvons des durées sensiblement équivalentes. En se basant alors sur cette extrapolation pour la cristallisation de notre glace, le processus de cristallisation devrait également être gelé pour des températures typiques des nuages moléculaires (10-20 K). De plus, au vu des temps dynamiques d'évolution des nuages interstellaires ($< 10^7$ ans), pour des températures en deçà de 80 K, le mélange ne devrait pas pouvoir entièrement cristalliser avant l'effondrement du nuage. Il devrait ainsi coexister une phase amorphe et une phase cristalline au sein des glaces des grains cosmiques.

3.3.2.5 Cristallisation, moteur du transfert H/D

Les énergies d'activation (avec les limites certes de notre étude cinétique) : $\sim 6745 \pm 394$ K pour les échanges H/D versus 8100 ± 750 K pour la cris-

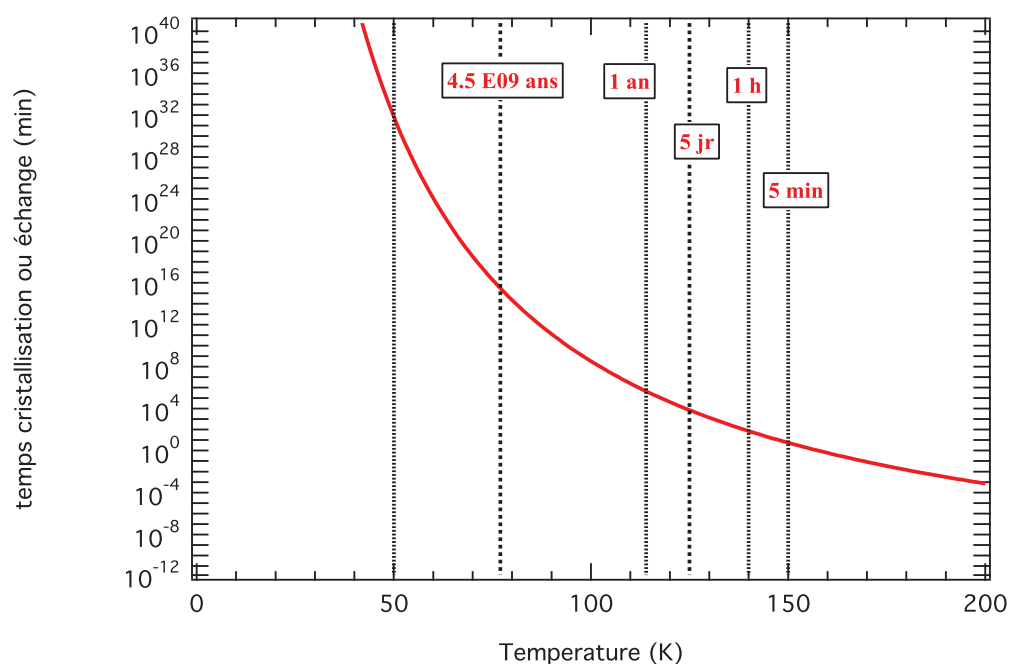


FIGURE 3.31 – Temps de cristallisation d’une glace d’eau pure extrapolé en fonction de la température, par Schmitt *et al.* (1992). L’extrapolation s’appuie sur une simple loi d’Arrhenius.

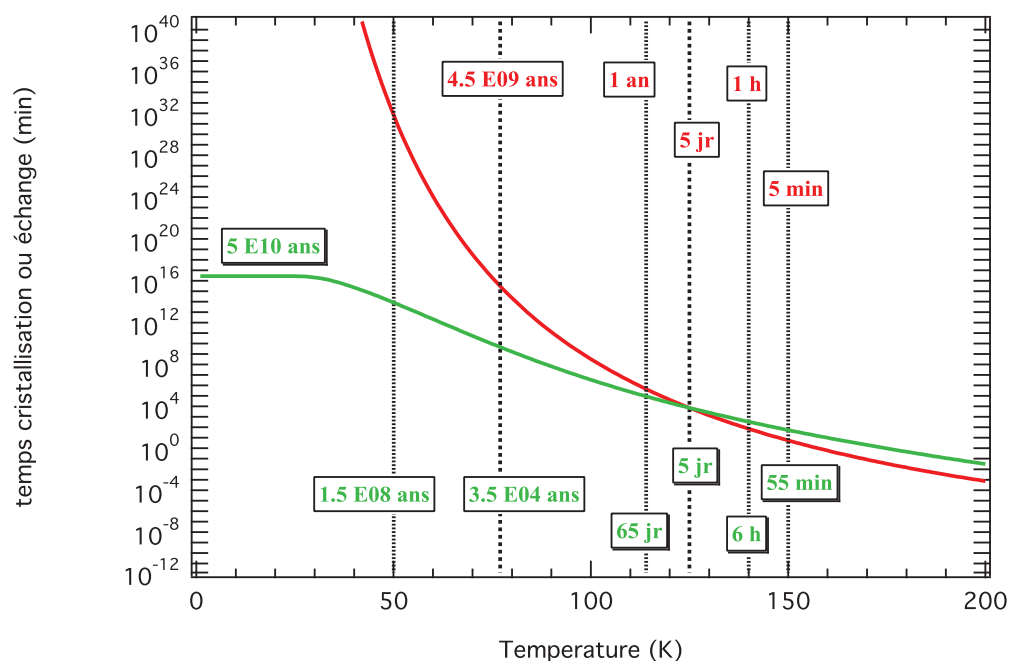


FIGURE 3.32 – En rouge- Temps de cristallisation d’une glace d’eau pure extrapolé en fonction de la température, par Schmitt *et al.* (1992). L’extrapolation s’appuie sur une simple loi d’Arrhenius. En vert- Temps d’échange isotopique entre CD_3OD et H_2O calculé à partir du modèle quantique présenté au § 3.3.2.3.

tallisation demeurent voisines, aux barres d'erreurs près. Malgré tout, il semblerait que les échanges puissent se déclencher légèrement plus facilement. Un constat identique avait été fait avec le mélange de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ (cf § 3.3.2.2). En comparant d'autre part les temps de demi-vie (Tab. 3.9) associés aux deux processus et malgré des E_a proches, la cinétique de cristallisation est constatée toutefois quelque peu plus véloce, d'autant plus que la température augmente. Cette fulgurance indique probablement un effet d'emballement plus important pour le processus de cristallisation. En effet, le premier germe cristallin provoque l'apparition et la croissance des autres, apparition et croissance favorisées plus la température est élevée. Cela étant les processus semblent se produire aux températures d'études au moins sur les mêmes échelle de temps (du même ordre de grandeur).

D'autre part, les expériences rapportent que les échanges H/D apparaissent et se développent dans une gamme de température où logiquement la transition amorphe-cristalline du mélange est déjà amorcée. A 110 K, 120 K, 130 K ou 135 K notre glace H_2O est en effet dans une phase amorphe en cours de cristallisation (Jenniskens & Blake, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997).

Dans l'expérience conduite à 140 K, les substitutions isotopiques sont en outre suivies dans un mélange de glace suspecté déjà fortement cristallin. L'étude de la cristallisation de la glace d'eau conduite au § 3.2.4 a en effet révélé que ce processus semble complet autour de 140 K. La sensibilité des traceurs infrarouges ne permet cependant pas de connaître le moment exact où la glace demeure complètement cubique.

Nous pouvons dans tous les cas conclure que les échanges isotopiques apparaissent donc avant la cristallisation complète du mélange, entre des couples de molécules spatialement liées. Les réactions d'échange H/D peuvent en effet se produire ou s'achever dans une phase cristalline avancée du mélange.

D'autre part à partir de l'étude théorique du § 3.3.2.3, nous extrapolons, entre 0 et 200 K la durée du transfert H/D s'opérant en phase solide entre CD_3OD et H_2O . Ce temps en fonction de la température est comparé sur la figure 3.32 au temps de cristallisation d'une glace d'eau (cf Fig. 3.31).

Premièrement, les temps d'échange isotopique aux températures d'étude sont cohérents, comme attendus, avec les temps de demie vie de la table 3.9. Deuxièmement, les calculs théoriques indiquent une forte corrélation de la cristallisation et des échanges isotopiques pour $T > 120$ K. Ils indiquent que les processus de cristallisation et échanges se produisent sur les mêmes échelles de temps, la cristallisation demeurant certes légèrement plus véloce. Le modèle théorique confirme nos résultats expérimentaux sur la cinétique de ces processus dans un mélange de glace $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$.

Notre étude expérimentale et théorique montre définitivement que les échanges isotopiques et la cristallisation sont des processus liés.

D'autre part, aux températures typiques des nuages interstellaires (10-20 K) et compte tenue des temps dynamiques d'évolution de ces nuages inférieures à 10^7 ans, les échanges isotopiques sont prédits par le modèle comme demeurant gelés. D'autant plus que le modèle sous-estime probablement les durées réelles du transfert

H/D se produisant dans notre film de glace. Les processus d'échange isotopique et de cristallisation sont tous les deux particulièrement inefficaces à basse température.

Par ailleurs, *Gálvez et al.* (2011) ont démontré que le processus d'échange isotopique est plus efficace dans une glace amorphe chauffée jusqu'à sa cristallisation, plutôt que dans un échantillon déposé directement à une température où il peut cristalliser rapidement. Ils le justifient notamment parce que le chauffage favorise la formation d'une structure polycristalline de glace présentant de nombreux défauts. La mobilité de ces défauts et des charges (cf Annexe C) au cours de la transition amorphe-cristalline assurerait de nouvelles connections entre les fonctions O-H ou O-N via les liaisons hydrogènes formées, favorisant ainsi le développement de ces échanges.

Il n'est en revanche pas clair dans quelle mesure l'intégralité des échanges pourrait être convertie au sein d'une phase amorphe. Il faudrait conduire des études plus poussées avec d'autres méthodes d'analyses (diffraction aux rayons X par exemple,...).

En résumé, cette étude cinétique a définitivement confirmé la corrélation existante entre cristallisation et échange isotopique. Premièrement nos expériences ont montré que ces échanges sont observés dans des phases partiellement cristallines, ou se déclenchent à priori au moment de la cristallisation. Le modèle théorique confirme cette tendance et montre que les deux processus sont gelés aux températures typiques des nuages interstellaires. Dans l'hypothèse où le transfert H/D se produirait avant la transition amorphe-cristalline du mélange (nous n'avons pu le démontrer ou le réfuter expérimentalement), la cristallisation accélérerait considérablement la vitesse de ces échanges H/D. Jusqu'à ce jour cependant aucune étude n'a montré que des échanges isotopiques pouvaient se produire dans des phases strictement amorphes de glace.

3.3.2.6 Bilan de la cinétique des échanges H/D dans les glaces

En résumé,

- à basse température, de l'efficacité de la diffusion protonique dépendra indiscutablement la réaction de substitution. Cette efficacité est fonction de la température et des mécanismes impliqués aux températures d'étude. Les échanges isotopiques sont en particulier fortement corrélés à la cristallisation. L'efficacité du transfert sera donc conditionnée par l'état de la matrice de glace (amorphe, cristalline, présence de défauts,...). Il pourrait être intéressant de connaître l'effet de la porosité sur ces substitutions isotopiques.
- Compte tenue de la cinétique de diffusion moléculaire, de la cristallisation et de l'ensemble des processus générant de la mobilité protonique ou moléculaire, aux températures typiques des nuages moléculaires (10-20 K) et sur les temps dynamiques d'évolution de ces nuages ($<10^7$ ans), les échanges devraient être gelés. Notre étude théorique le confirme.
- In fine ces substitutions H/D sont observées pour des énergies d'activation fluctuant entre 4500 K et 15000 K, et en accord avec notre étude (~ 6745 K).

La large gamme de température reflète la difficulté des études de cinétique en phase solide.

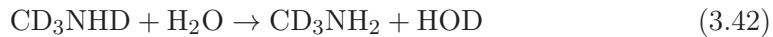
Un article Ratajczak et al. incluant la cinétique des échanges H/D est par ailleurs en préparation. Il devrait émerger courant 2012.

3.3.3 Implications astrophysiques

Nos travaux présentés au § 3.2.5 et publiés dans Ratajczak *et al.* (2009) proposent donc un mécanisme de déplétion du deutérium en phase solide. Du point de vue astrophysique, un scénario assez simple naît de ces travaux. **Nous considérons que le méthanol se forme effectivement sur les grains (Nagaoka *et al.*, 2005), mais que sa fonction hydroxyle subit une substitution D-H lorsque les grains sont chauffés dans l'environnement protostellaire. In fine, lorsque la molécule s'évapore et retrouve la phase gazeuse, elle présente moins de deutérium sur le groupement hydroxyle. Ce processus d'échange spontané permet d'expliquer très simplement l'état de deutération du méthanol en phase gazeuse. Il entraîne en effet l'augmentation du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ dans les grains cosmiques au-delà de la valeur prédite par le modèle de chimie sur les grains (Charnley *et al.*, 1997).** Observationnellement parlant, ce processus s'accorde donc avec les abondances relatives des isotopologues deutérés du méthanol dans les protoétoiles de faible masse (e.g. Parise *et al.*, 2004, 2006). Il n'exclut pas la formation du méthanol deutéré sur sa fonction hydroxyle, à contrario des travaux de Nagaoka *et al.* (2005), qui ne le détectait pas. Il est de fait compatible avec les détections, certes faibles mais bien présentes, de CH₃OD dans les régions de formation stellaire de faible masse. D'autre part, le niveau de deutération du formaldéhyde H₂CO dans ces sources demeure très similaire à celui des groupements méthyles du méthanol (Parise *et al.*, 2006) (cf Tab. 1.5 du Chapitre 1). Ces observations confortent qu'à contrario des fonctions -OD, les fonctions -CD n'échangeraient pas leurs deutérons avec l'eau des grains cosmiques. Dans les conditions interstellaires, ces échanges se produiraient au cours de la cristallisation de la glace des manteaux cosmiques, avant leur sublimation. Ce processus serait efficace à des températures supérieures à 100 K, au moment où la glace serait chauffée par l'étoile nouvellement formée. L'efficacité de ce processus serait également contrôlée directement par la structure de ces manteaux glacés (amorphe ou cristalline, présence de défauts...) (Gálvez *et al.*, 2011). Ces substitutions H/D pourraient même s'accomplir à plus basse température sur des échelles de temps cependant beaucoup plus longues, au cours de la lente et partielle réorganisation structurale de la glace amorphe. Cette réorganisation serait entraînée par le chauffage de la glace interstellaire au dessus de sa température de condensation (typiquement la température de collage de H et D sur les grains ~10-20 K) (Schmitt *et al.*, 1989). Aux températures typiques des nuages interstellaires et compte tenu des temps dynamiques d'évolution de ces nuages, ce processus serait en revanche gelé. D'autre part ces échanges H/D pourraient être promus, dans les conditions interstellaires par différentes sources capables de générer des protons mobiles. Il pourrait s'agir de processus tels que la photolyse (Weber *et al.*, 2009), radiolyse (Wooldridge & Devlin, 1988) ou même la présence de dopants (NH₃, HCl par exemple (Johari, 2002)). L'action stimulatrice de ces processus sur le transfert H/D a par ailleurs été

démontrée expérimentalement. D'autres mécanismes, au contraire, pourraient limiter les échanges en phase solide. Le rapport $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]$, qui peut être très élevé dans les glaces des grains de poussière de quelques sources protostellaires ($>20\%$) (e.g. Dartois *et al.*, 1999; Pontoppidan *et al.*, 2003; Bottinelli *et al.*, 2010), inhiberait, en effet, les échanges H/D. Les molécules CH_3OD seraient piégées entre elles sous forme d'agrégats, ce qui préviendrait toutes interactions avec H_2O , à supposer évidemment que CH_3OD et CH_3OH co-existent. Des effets de ségrégation ont notamment été mis en évidence en comparant des spectres d'étoiles massives avec des données expérimentales (Ehrenfreund *et al.*, 1998). Cette ségrégation empêcherait en particulier le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ d'augmenter au dessus de la valeur ~ 3 , prédite par les modèles de chimie sur les grains (Charnley *et al.*, 1997) (cf Chapitre 1).

Par ailleurs, les résultats du § 3.2.5 suggèrent que des processus similaires d'échanges spontanés dans les manteaux glacés des grains cosmiques pourraient se produire entre d'autres groupes fonctionnels, tels que les groupements amines ND. Nos expériences ont confirmé que les substitutions isotopiques étaient possibles au sein de mélange de glaces $\text{CD}_3\text{ND}_2:\text{H}_2\text{O}$. Nous avons en effet démontré que les deutériums présents sur les fonctions amines sont transférés à l'eau à partir de 110 K au cours probablement des réactions suivantes :



D'un point de vue astrophysique, ils auraient nécessairement lieu sur les groupements $-\text{ND}_2$ ou NHD et, dans la mesure où aucun processus additionnel ou alternatif post évaporation n'intervient, CH_2DNH_2 devrait être, en conséquence, significativement plus abondant que CH_3NHD .

En outre, nous devrions dans un futur plus ou moins proche être en mesure d'intégrer aux modèles d'astrophysique, abordant la question de la deutération dans le MIS, ce processus d'échange isotopique. Il s'agira de fournir la constante de vitesse du transfert H/D entre 0 K à 200 K, et ce potentiellement à partir des calculs semi classiques Peters *et al.* (2011) conduits en collaboration avec les théoriciens de Lille et présentés au § 3.3.2.3.

Cela étant, une zone d'ombre observationnelle reste à éclaircir. Le mécanisme d'échange spontané implique en effet un transfert du deutérium des molécules organiques à l'eau et fait de HOD par conséquent, le principal réservoir en deutérium dans les grains. De fait, il serait logiquement attendu pour cette molécule un niveau de deutération assez élevé, même si il est vrai que les molécules organiques interstellaires sont généralement sous-abondantes en comparaison à H_2O ($[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}] \sim 0.1\text{-}0.2$ d'après Boogert *et al.* (2004) (avec quelques exceptions cf (e.g. Dartois *et al.*, 1999; Pontoppidan *et al.*, 2003; Bottinelli *et al.*, 2010)).

Prenons l'exemple de CH_3OD , espèce qui peut effectivement transférer son deutérium à l'eau ; son abondance dans les grains est observationnellement mesurée autour

de 5% par rapport à l'abondance totale en méthanol (Parise *et al.*, 2006). En considérant alors la valeur du rapport d'abondance $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]$ de Boogert *et al.* (2004), nous parvenons à un ratio $[\text{CH}_3\text{OD}]/[\text{H}_2\text{O}]$ compris entre 0.005 et 0.02. Autrement dit, dans l'hypothèse où la totalité des deutériums des molécules de CH_3OD seraient transférés à l'eau, l'abondance de HOD dans les grains en comparaison à H_2O devrait être observée au moins autour de 1%. D'autres espèces sont néanmoins capables d'échanger leurs deutériums avec l'eau, et doivent être prises en compte dans le rapport d'abondance $[\text{HOD}]/[\text{H}_2\text{O}]$. Les modèles prédisent par ailleurs un rapport $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ de l'ordre de 0.4 (Stantcheva *et al.*, 2002). Cependant le rapport $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ mesuré dans la phase gaz de quelques sources protostellaires est somme toute très faible. Ce rapport est pour le moins très souvent inférieur ou égale à 0.01, avec quelques exceptions malgré tout (il a été mesuré autour de 0.05 (cf Chapitre 1 très récemment) (e.g. Parise *et al.*, 2003; Dartois *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2011; Coutens *et al.*, 2011). Une hypothèse pour interpréter ce faible rapport $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ dans les sources protostellaires concernées pourrait être, un transfert potentiel anté-evaporation dans les grains, des deutériums des molécules HOD vers l'hydrogène diatomique H_2 . De nouvelles mesures de ce rapport doivent néanmoins être faites dans d'autres sources protostellaires pour définitivement confirmer cette faible deutération de l'eau. Des observations cela dit compliquées, car la molécule HOD n'est pas facilement observée. Le rapport détectable d'une part, varie énormément selon la technique utilisée. La morphologie de la bande infrarouge d'étirement $\nu_{\text{OD}}(\text{HOD})$ d'autre part, dépend fortement de la température (Gálvez *et al.*, 2011). Les possibles détections de HOD sont ainsi fortement limitées dans les différents environnements protostellaires.

Deutération du méthanol des étoiles de faible masse aux étoiles massives

Sommaire

4.1	Introduction	131
4.2	Les observations	133
4.2.1	les gammes de fréquences sélectionnées	133
4.2.1.1	Le choix des sources	134
4.2.1.2	Temps d'observation demandé	136
4.2.1.3	Aspect technique des observations	136
4.2.2	Détection des isotopologues deutérés et principal du Méthanol	137
4.3	Détermination des densités de colonne et du fractionnement	138
4.3.1	Spectroscopie du méthanol	138
4.3.1.1	Fonctions de partition de CH_3OH et CH_3OD	141
4.3.1.2	Fonction de partition de CH_2DOH	143
4.3.2	Principe du diagramme rotationnel	143
4.3.3	Diagramme rotationnel de CH_3OH	146
4.3.4	Méthodes de détermination du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$	146
4.4	Discussion	148
4.4.1	Résultats	148
4.5	Fractionnement du méthanol, étoiles et échanges H/D	151
4.5.1	Deutération sélective du méthanol dans les étoiles de faibles masses et de masses intermédiaires.	151
4.5.2	L'énigme du fractionnement du méthanol dans les étoiles massives	152
4.5.3	Une deutération sélective généralisée à d'autres molécules interstellaires	153

4.1 Introduction

D'un point de vue observationnel, les processus de deutération peuvent être tracés par la mesure des abondances des isotopologues deutérés du méthanol. En particulier, le rapport d'abondance des deux isotopologues du méthanol simplement deutéré, $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$, facilement dérivé des raies optiquement minces de ces deux espèces, apparaît révéler des comportements bien distincts entre les étoiles massives et de faible masse (Fig. 4.1) :

- vers une région de formation d'étoile massive, le cœur chaud Orion IRc2, *Jacq et al. (1993)* dérivait un rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ entre 1.1 et 1.5.
- alors que l'investigation des isotopologues deutérés du méthanol, entreprise par Parise et al. 2006 dans un échantillon de quatre étoiles de faible masse, fournissait un rapport >10 .

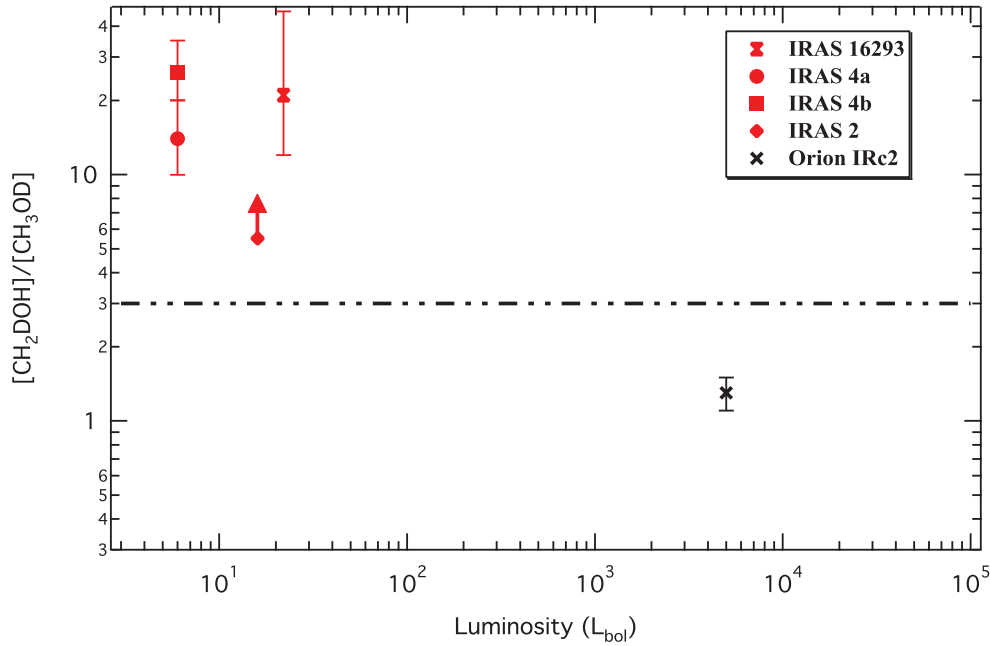


FIGURE 4.1 – Le rapport d'abondance $R = \frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$, entre les isotopologues deutérés du méthanol, déduit des observations d'une étoile massive et d'étoiles de faible masse et tracé en fonction de la luminosité de l'étoile. Les différents rapports et luminosités sont extraites de *Parise et al. (2006)* pour les étoiles de faibles masses et de *Jacq et al. (1993)* pour le coeur chaud et dense Orion IRc2. La ligne en pointillée représente la valeur de R prédite par un modèle de chimie sur les grains (*Charnley et al. , 1997*).

Suivant les travaux pionniers de *Tielens (1983)*, *Charnley et al. (1997)* ont examiné le fractionnement en deutérium du méthanol, et ce durant le processus de formation des molécules (addition d'atomes H et D sur les grains). Leur modèle prédit un rapport d'abondance à la surface des grains, proche de la distribution statistique. Le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ serait, en effet, ~ 3 , une valeur significativement différente des deux jeux de mesures dans la phase gaz.

Cette disparité entre ces deux types d'étoiles (massive et de faible masse) pourraient refléter différents degrés de deutération et/ou de compositions de glaces, comme suggéré dans notre article présenté au chapitre 3 (*Ratajczak et al. , 2009*). D'un autre coté, aucune autre mesure du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ n'existe dans d'autres sources massives. En conséquence, ce faible rapport mesuré pourrait demeurer exclusivement singulier à cette étoile. Qui plus est, elle présente de nombreux aspects particuliers (température, masse, luminosité,...).

Dans le but d'améliorer notre compréhension des processus de deutération du méthanol dans les environnements protostellaires, nous avons mené de nouvelles mesures du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ dans :

- deux étoiles massives, W3(H₂O) et G24.78+0.08. De cette manière, l'énigmatique rapport déduit des travaux de [Jacq *et al.* \(1993\)](#) et de l'observation de la protoétoile Orion Irc2 sera ou non assimilé et étendu à un même type de sources.
- deux protoétoiles de masse intermédiaire, Cepheus E et OMC2FIR4. [Crimier *et al.* \(2010\)](#) ont en particulier révélé que les protoétoiles de masse intermédiaire présentent sur de nombreux aspects, des caractéristiques médianes entre les deux extrêmes stellaires ; à savoir les protoétoiles de faible masse et les étoiles massives. Par conséquent, l'étude du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ dans ces types d'objets intermédiaires peut aider à appréhender les singularités de deutération observées entre les deux extrêmes de masses protostellaires.

4.2 Les observations

Des observations furent menées en utilisant le radiotélescope de 30m de l'IRAM en juin 2010. Le but était d'observer CH₂DOH et CH₃OD dans différentes sources sélectionnées. Les deux isotopologues simplement deutérés du méthanol sont en particulier supposés posséder la même distribution spatiale. C'est pourquoi, bien que les protoétoiles de faible masse et massives (cf chapitre 1) ne sont pas résolues avec le télescope du 30m, une meilleure résolution spatiale n'est pas requise lorsqu'il s'agit simplement d'évaluer le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$. Ces observations ont notamment donné lieu à la publication d'un article dans A&A : ([Ratajczak *et al.*, 2011](#)). Il est présenté à la fin de ce chapitre.

4.2.1 les gammes de fréquences sélectionnées

Les gammes de fréquences ont été sélectionnées à partir des précédentes observations des isotopologues simplement deutérés du méthanol dans un échantillon de protoétoiles de faibles masses.

Premièrement, différentes raies caractéristiques des deux isotopologues, CH₂DOH et CH₃OD, au total 11, sont adoptées à partir des raies les plus intenses, extraites de [Parise *et al.* \(2006\)](#). Elles coïncident en particulier à des niveaux d'énergies compris entre, 6 K et 83 K. Ces raies sont détectables dans les bandes 2 mm et 3 mm, entre 110.2 GHz et 134.0 GHz (Tab. 4.1). Dans la table 4.1, à chaque fréquence de raies est associé le niveau haut d'énergie E_{up} de la transition correspondante et la température de lobe primaire, T_{mb} , mesurée. En radioastronomie, l'énergie reçue par une antenne est généralement mesurée en terme de température d'antenne T_A . C'est la température à laquelle serait placé un corps noir qui entourerait totalement l'antenne pour donner le signal observé. Si l'antenne était parfaite, une région étendue de brillance uniforme représentée par une température de brillance T_B (les radioastronomes ont pris l'habitude d'exprimer les brillances de surface ou intensité spécifiques en termes de température de brillance qui n'a de signification physique



FIGURE 4.2 – Radiotélescope de 30m de l’IRAM (Pico Veleta, IRAM)

qu’à l’équilibre thermodynamique local (ETL)) donnerait une température d’antenne $T_A = T_B$. Cependant les antennes ne sont pas parfaites, et il est nécessaire d’utiliser leur rendement. Pour les sources interstellaires qui sont généralement assez étendues, le rendement le plus utile est le rendement en lobe η_b : c’est le rapport entre la température d’antenne et la température de brillance pour une source qui couvre juste le lobe primaire de l’antenne (en ne considérant pas l’absorption par l’atmosphère). Les températures d’antenne corrigées de ce rendement et de l’absorption par l’atmosphère terrestre sont appelées température de lobe primaire (ou main beam temperature en anglais) (Lequeux, 2002) :

$$T_{mb} = \frac{T_A}{\eta_b \exp(-\tau_{atm})} \quad (4.1)$$

τ_{atm} étant l’épaisseur optique de l’atmosphère dans la direction de la source.

4.2.1.1 Le choix des sources

Dans nos recherches des isotopologues simplement deutérés du méthanol, 4 sources sont sélectionnées en fonction de divers critères (type, luminosité, inclinaison...) (Tab. 4.2).

Elles sont surtout connues pour dévoiler des raies brillantes du méthanol. De fait, il était justement attendu dans ces régions, des émissions visibles des deux isotopologues simplement deutérés du méthanol, CH_2DOH et CH_3OD , qui fourniraient des informations neuves sur le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$. D’une part, dans ces étoiles massives, les raies du méthanol observées avec JCMT (Bisschop *et al.*, 2007) sont 4 à 5 fois plus brillantes que celles de la protoétoile de faible masse IRAS16293-2422 (e.g. Pa-

TABLE 4.1 – Liste des réglages des récepteurs, Gammes de fréquence pour les correlateurs de bande 3.6 GHz, Gammes de fréquence pour les canaux de bande 1 GHz. Pour chaque réglage, nous reportons les raies du méthanol deutéré détectées dans IRAS16293.

EMIR Band	Fsky (GHz)	3.6 GHz gammes correlateurs (GHz)	1 GHz chaines (GHz)	Espèces	Raies frequency (GHz)	E_{up} (cm^{-1})	T_{mb} (mK)
E0	76-119	108.4 – 112.0	109.5 – 110.5	CH ₂ DOH	110.11	83.4	50
				CH ₃ OD	110.19	7.8	40
					110.26	10.8	30
E1	127.6-176	132.2 – 135.8	133.5 – 134.5	CH ₂ DOH	133.88	33.6	70
					133.89	27.4	50
					133.90	33.6	80
					133.93	27.4	70
					134.07	8.9	100
					134.11	20.2	60
					134.18	20.2	60
				CH ₃ OD	133.93	6	60

TABLE 4.2 – Les cibles sélectionnées avec leur abondance en méthanol, leur luminosité et leu distances par rapport au soleil. ^a (Bisschop *et al.* , 2007). ^b (Remijan *et al.* , 2004). ^c (e.g. Crimier *et al.* , 2009, 2010).

Type protostellaire	Sources sélectionnées	Abondance du methanol	Luminosité (L_{\odot})	Distance (pc)
Haute-masse	W3(H ₂ O)	$5 \cdot 10^{-6}$ ^a	$2 \cdot 10^4$ ^a	2000 ^a
Haute-masse	G24.78+0.08	$6.5 \cdot 10^{-7}$ ^b	$8 \cdot 10^5$ ^b	7700 ^b
Masse intermédiaire	OMC2 FIR4	$1 \cdot 10^{-7}$ ^c	$1 \cdot 10^3$ ^c	450 ^c
Masse intermédiaire	Cepheus E	$1 \cdot 10^{-7}$ ^c	$1 \cdot 10^2$ ^c	730 ^c

rise *et al.*, 2003, 2006). D'autre part, les observations du méthanol (Crimier *et al.*, 2010) en direction des protoétoiles de masse intermédiaire, laissaient espérer que les intensités des émissions des espèces deutérés de cette molécule soient également voisines de celles de la protoétoile de faible masse IRAS16293-2422.

Les caractéristiques des sources observées sont ainsi données dans la table 4.2. L'une des sources, OMC2 FIR4, est une des cibles du programme clé HERSCHEL HIFI (CHESS).

4.2.1.2 Temps d'observation demandé

Aussi, compte tenue des intensités des raies observées dans IRAS16293-2422 (T_{mb} de la table 4.1) et de leur largeur $\sim 4-6$ km/s, nous avons requis pour les observations un rms de 6 mK avec une résolution de 0.5 km.s^{-1} . De plus, selon l'estimateur de temps du site de l'IRAM (ver. 2.5), en supposant des conditions estivales convenables et une élévation moyenne des sources de 35° pour deux d'entre elles et 50° pour les deux restantes, un temps d'observation de 30 h était demandé. Le réglage des récepteurs additionné, 32 h était finalement nécessaire.

4.2.1.3 Aspect technique des observations

■ Le schéma synoptique reste identique pour les différentes fréquences reçues

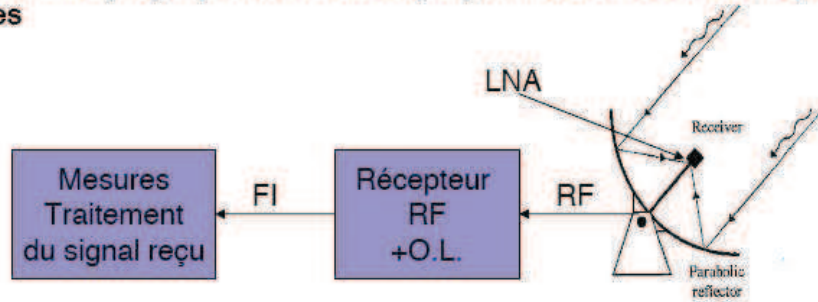


FIGURE 4.3 – Schéma d'une station de radioastronomie.

Nous présentons sur la figure 4.3, le schéma d'une station de radioastronomie :

- RF : Radio fréquence qui correspond à la bande de fréquence utilisée.
- FI : Fréquence intermédiaire. Cette fréquence plus basse que la RF permet de véhiculer les signaux avec une atténuation réduite et autorise un filtrage plus sélectif. Elle facilite la détection et le traitement. Ces traitements sont difficiles à réaliser directement en RF.
- O.L : Oscillateur local utilisé pour la conversion RF/FI. Par exemple, $FI = RF - OL$.
- LNA : Amplificateur à faible bruit et gain élevé. Il détermine la température de bruit du système T_{sys} en degrés Kelvin (K) qui dépend de la conception du récepteur d'une part et de la température d'antenne T_A d'autre part (de la direction visée par l'antenne et de ses performances). La température d'antenne est en effet affectée par le fond diffus cosmologique, la galaxie, l'atmosphère

et l'environnement (le sol, les bâtiment...). Par ailleurs, l'antenne utilise généralement un réflecteur parabolique.

La sensibilité de la station est déterminée par le diamètre de l'antenne (son gain) et sa température de bruit système (on néglige les imperfections de l'antenne tels que les lobes secondaires par exemple).

Cela étant, les observations furent menées avec le nouveau receptrer EMIR large-bande. Aux fréquences sélectionnées (110 et 134 GHz), la largeur à mi-hauteur du lobe primaire ou HPBW du télescope 30m était, respectivement de 22" et 18".¹ La HPBW caractérise avant tout le pouvoir de résolution d'un télescope. Elle dépend de la longueur d'onde λ et du diamètre du télescope D :

$$\text{HPBW} \sim 1.22 \frac{\lambda}{D} \quad (4.2)$$

De plus, le rendement en lobe η_b demeurait proche de 0.78. D'autre part, l'auto-correlateur large-bande WILMA, divisé en quatre parties dont chacune fournissait une résolution spectrale de 2 MHz et une couverture en fréquence de 3.7 GHz, était associé aux 4 canaux. En addition, un autocorrelateur haute résolution, VESPA, était divisé en deux parties, l'une centrée à 110.2 GHz avec une couverture de 140 MHz et une résolution spectrale de 80 kHz, et la seconde centrée autour de 134.0 GHz couvrant 290 MHz et possédant une résolution de 310 kHz. En outre, les températures systèmes T_{sys} figuraient typiquement entre 95 K et 115 K à 134 GHz et entre 155 K et 180 K à 110 GHz. L'échelle de températures était étalonnée toutes les 15 minutes en utilisant deux absorbeurs à différentes températures. Sur les deux gammes de fréquences sélectionnées, l'incertitude sur la calibration (1σ) demeurait de l'ordre de 15% du flux de la raie. Le pointage et la mise au point étaient vérifiés toutes les deux heures en direction de planètes. Le temps d'intégration effectif sur la source se mesurait à 45 min pour G24.78, 140 min pour OMC2, et 210 min pour CepE et W3(H₂O).

4.2.2 Détection des isotopologues deutérés et principal du Méthanol

A partir de ces observations, 10 raies de CH₂DOH, 4 raies de CH₃OD et 10 raies de CH₃OH ont été détectées. Ces transitions sont reportées dans la table 4.3. Les raies du méthanol deutéré sur les spectres haute-résolution, étaient ajustées avec des profils Gaussiens en utilisant l'outil CLASS² et les fréquences données dans Parise *et al.* (2002). Pour les raies de CH₃OH détectées dans les spectres large-bande, nous utilisons le logiciel CASSIS et les informations spectroscopiques provenant de la base de données CDMS (e.g. Müller *et al.* , 2001, 2004) pour conduire l'identification des raies et les ajustements gaussiens. Dans les deux cas, seules des lignes de base linéaires étaient soustraites aux spectres. Les résultats des ajustements gaussiens de l'isotope principal et des isotopologues simplement deutérés du

1. A 110 GHz, nous avons $\lambda = \frac{c}{\nu} \simeq 2,72.10^{-3}$ m et $D = 30$ m. De fait, $\frac{\lambda}{D} \simeq 9.10^{-5}$ radian soit $5,2.10^{-3}^\circ$. Converti en seconde d'arc cela donne 18.7". Nous obtenons alors effectivement une HPBW d'environ 22".

2. <http://www.iram.fr/IRAMFR/GILDAS>

méthanol sont donnés dans la table 4.3. Les flux d'émission détectés en fonction des sources, sont exprimés par $\int T_{mb} dv$. Elles correspondent à l'intégration en vitesse de la température de lobe primaire. En observant les émissions radio des espèces, nous pouvons également acquérir des connaissances sur le mouvement des nuages de gaz dans notre Galaxie. A cause de la rotation de notre Galaxie, à chaque direction d'observation correspond une région possédant une vitesse relative particulière (vue du système solaire). Par conséquent, l'émission des espèces présentes dans ces régions subit un décalage Doppler fonction de la vitesse relative du gaz observé. Cette émission produit un spectre en émission différent en fonction des zones observées dans la Galaxie : En d'autres termes, il est possible de relier la fréquence observée du signal à la vitesse du gaz émetteur :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{-v_{LSR}}{c} \quad (4.3)$$

avec $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ le décalage de fréquence, ν_0 la fréquence de la source, ν la fréquence de la raie que nous observons et v_{LSR} la vitesse de la source observée (<0 si l'objet se rapproche, >0 si l'objet s'éloigne).

Le récepteur doit donc comporter un spectromètre capable de restituer une mesure précise du décalage Doppler.

Les exemples de spectres sont présentés sur la figure 4.4, centrés sur les transitions $3_{03} - 2_{02}$ e_0 pour CH_2DOH et $1_{1-} - 1_{0+}$ pour CH_3OD .

4.3 Détermination des densités de colonne et du fractionnement

Dans cette section, nous rappelons tout d'abord et brièvement quelques notions sur la spectroscopie du méthanol. Nous décrivons ensuite le principe du diagramme rotationnel, et donnons la densité de colonne du méthanol, dans les différentes sources étudiées, calculée évidemment à partir de cette méthode. La dernière partie de cette section est consacrée à l'étude des isotopologues deutérés de CH_3OH . Le nombre de raies détectées pour ces espèces demeurant trop faible, la méthode du diagramme rotationnel est malheureusement inadaptée pour calculer les densités de colonne. Nous exposons alors les méthodes employées dans le but de déterminer le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$.

4.3.1 Spectroscopie du méthanol

La spectroscopie est un outil incomparable pour étudier la chimie du milieu interstellaire. Les fréquences d'absorption ou d'émission d'une molécule dépendent de sa géométrie, de sa structure et de son état physique (phase gazeuse ou solide). Le méthanol possède quelques caractéristiques spectroscopiques qui sont brièvement évoquées ci-dessous.

Premièrement, comme l'hydrogène du groupe hydroxyle (OH) n'appartient pas à l'axe de symétrie du groupement méthyle (CH_3) (La liaison OH est en effet quelque peu inclinée (cf fig. 4.5), la symétrie du groupe méthyle est rompue et le méthanol doit généralement être considéré comme une toupie asymétrique. Il est cependant

TABLE 4.3 – Les paramètres des transitions observées de CH₃OH, CH₂DOH, et CH₃OD. Les flux sont exprimés en K.km.s⁻¹. Les limites supérieures (entre parenthèses) sont données à 3 σ et comprennent à la fois les incertitudes statistiques et de calibration. En revanche, pour les raies détectées, seules les incertitudes statistiques à 1 σ sont données; les incertitudes totales se mesurent alors par la somme quadratique de ces incertitudes statistiques et des incertitudes de calibration (15 % du flux des raies). Compte tenue des raies de CH₃OH détectées, les limites supérieures pour les deux isotopologues ont été estimées en utilisant des largeurs de raie de 5 km.s⁻¹, à l’exception des spectres basses résolutions (résolution en vitesse de \sim 5 km.s⁻¹) pour lesquels nous avons supposés des largeurs de raies de 9 km.s⁻¹. Les intensités relatives des raies détectées et des limites supérieures de CH₂DOH et CH₃OD sont en accord avec les prédictions à l’équilibre thermodynamique local. L’astérisque indique une incertitude sur l’identification de la raie CH₃OD (133,9254 GHz) dans G24.78+0.08.

Transition	Frequencies (GHz)	Paramètres Spectroscopiques $\mu^2 S$ (Deb ²)	E_{up} (cm ⁻¹)	OMC2FIR4	$\int T_{mb} dv$ CepheusE	W3(H ₂ O)	G24.78+0.08
CH ₃ OH							
K km s ⁻¹							
0 _{0,0} – 1 _{1,0}	108.8939	1.0	9.03	1.43 ± 0.01	0.49 ± 0.01	4.68 ± 0.03	9.45 ± 0.02
14 _{(5),10} – 15 _{(4),11}	109.1387	3.4	264	(0.04)	(0.03)	1.09 ± 0.03	0.82 ± 0.02
16 _{(-2),15} – 16 _{(1),15}	109.1531	3.7	238	(0.04)	(0.03)	0.92 ± 0.03	0.77 ± 0.03
7 _{2,5} – 8 _{1,8}	111.2896	2.3	71.6	0.25 ± 0.01	(0.03)	3.97 ± 0.03	2.16 ± 0.04
6 _{(2),5} – 7 _{(1),6}	132.6219	2.0	59.6	0.48 ± 0.02	0.07 ± 0.01	6.80 ± 0.19	2.54 ± 0.05
6 _{(-1),6} – 5 _{(0),5}	132.8907	3.7	37.5	11.30 ± 0.04	2.81 ± 0.01	11.09 ± 0.10	21.03 ± 0.04
5 _{(-2),4} – 6 _{(-1),6}	133.6055	1.6	42.4	0.62 ± 0.03	(0.03)	4.77 ± 0.03	2.58 ± 0.02
12 _{(-3),10} – 13 _{(-2),10}	134.2311	3.9	170	(0.03)	0.09 ± 0.01	3.61 ± 0.03	1.50 ± 0.02
8 _{(2),7} – 7 _{(3),4}	134.8970	1.8	84.1	0.93 ± 0.01	0.21 ± 0.01	4.55 ± 0.04	2.69 ± 0.03
8 _{(2),6} – 7 _{(3),5}	135.3768	1.8	84.1	0.33 ± 0.01	(0.03)	4.14 ± 0.07	2.20 ± 0.02
CH ₂ DOH							
mK km s ⁻¹							
9 ₁₈ – 9 ₀₉ o1	110.1054	3.3	83.4	(32)	(46)	(73)	(103)
3 ₀₃ – 2 ₀₂ e1	133.8473	1.1	18.3	24 ± 9	(35)	(90)	(95)
3 ₀₃ – 2 ₀₂ o1	133.8729	1.1	21.7	(27)	35 ± 7	(25)	(41)
3 ₂₂ – 2 ₂₁ o1	133.8818	0.6	33.6	(27)	(25)	(29)	(57)
3 ₂₂ – 2 ₂₁ e1	133.8929	0.6	27.4	(27)	(25)	(29)	(57)
3 ₂₁ – 2 ₂₀ o1	133.8974	0.6	33.6	41 ± 8	(24)	(29)	(57)
3 ₂₁ – 2 ₂₀ e1	133.9302	0.6	27.4	(28)	37 ± 6	(37)	(48)
3 ₀₃ – 2 ₀₂ e0	134.0655	1.2	8.90	66 ± 7	89 ± 4	(27)	(49)
3 ₂₂ – 2 ₂₁ e0	134.1124	0.7	20.2	(28)	(19)	(24)	(54)
3 ₂₁ – 2 ₂₀ e0	134.1854	0.7	20.2	25 ± 9	(29)	(72)	(69)
CH ₃ OD							
mK km s ⁻¹							
1 ₁ – 1 ₀	110.1889	1.6	7.8	(40)	(40)	(40)	(94)
2 ₁ – 2 ₀	110.2626	2.7	10.8	57 ± 11	(45)	93 ± 18	(95)
3 ₁ – 3 ₀	110.4758	3.8	15.4	(55)	(43)	(67)	(108)
1 ₁₋ – 1 ₀₊	133.9254	3.2	6.00	28 ± 6	17 ± 4	116 ± 12	141 ± 16*

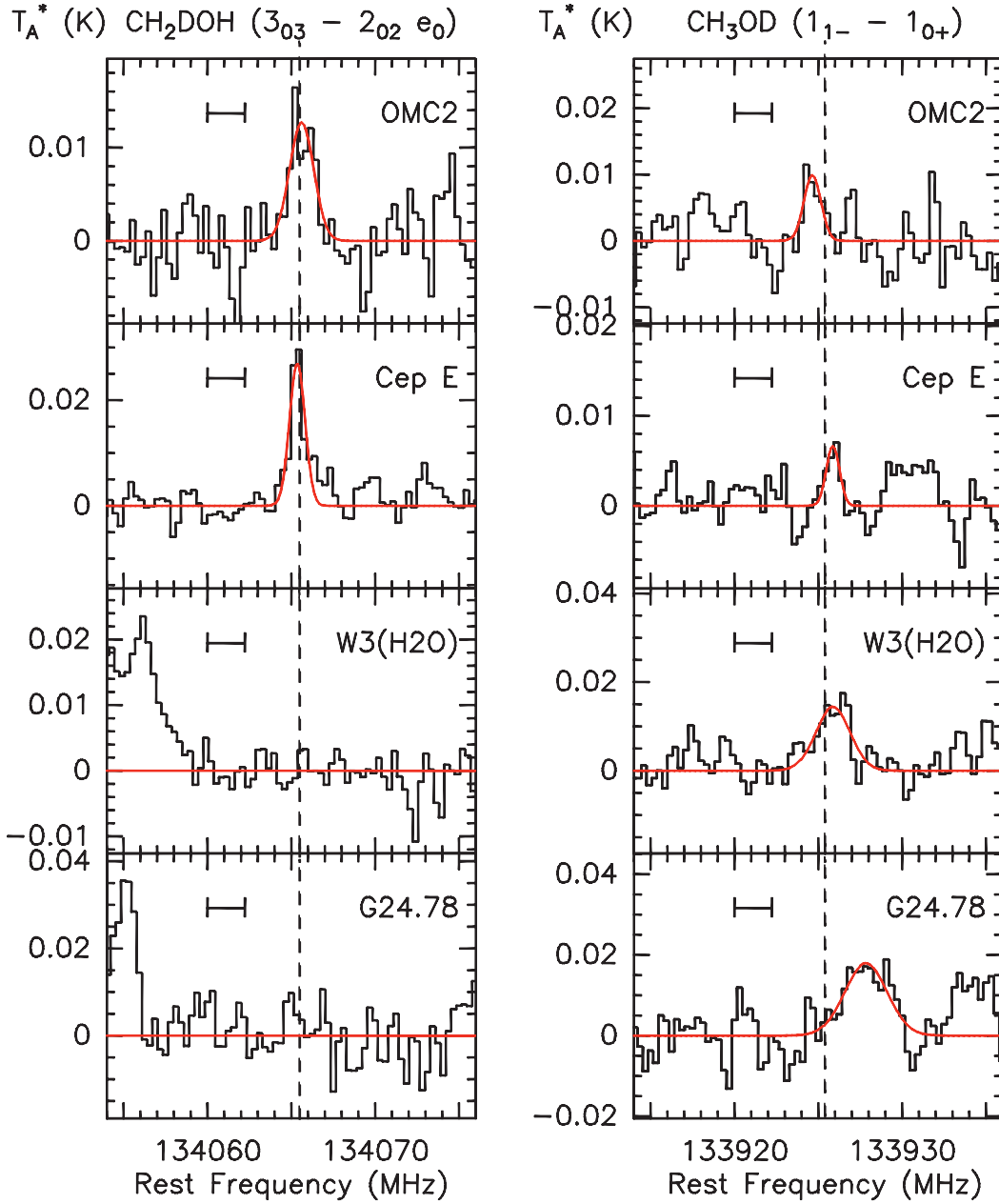


FIGURE 4.4 – Les spectres de CH_2DOH and CH_3OD en direction des quatre sources ciblées. Les positions observées et les vitesses systémiques supposées des sources v_{LSR} sont les suivantes : OMC2FIR4 (05 :35 :26.7, -05 :09 :59), 10.5 km.s^{-1} ; CepheusE (23 :03 :12.7, +61 :42 :27), -11.4 km.s^{-1} ; W3(H₂O) (02 :27 :04.6, +61 :52 :26), -48.0 km.s^{-1} ; G24.78+0.08 (18 :36 :12.6, -07 :12 :11), 111.0 km.s^{-1} . Les intensités des raies sont exprimées en échelle de température d’antenne. Les courbes représentent les ajustements gaussiens des raies détectées et les lignes en pointillées indiquent les fréquences attendues de ces raies. Le petit segment horizontal décrit une largeur de 5 km.s^{-1} qui permet de relier la largeur de raie à la vitesse. Le large motif à droite de la raie CH_3OD dans CepheusE inclue la raie de CH_2DOH ($3_{21} - 2_{20} e_1$). La raie de CH_3OD dans G24.78+0.08 est détectée avec un décalage en vitesse significatif par rapport à la v_{LSR} . Par conséquent sa détection doit être considérée comme incertaine.

possible d'approximer le méthanol comme une toupie presque symétrique (Parise *et al.*, 2003), à condition que le groupe méthyle soit composé de trois atomes identiques (CH_3OH et CH_3OD en l'occurrence).

D'autre part, en plus des mouvements de rotations, le spectre du méthanol comprend un mouvement de torsion (ou rotation interne) entre le groupement méthyle et le groupe hydroxyle. Suite à cette torsion, des niveaux torsionnels $T_s=0,1,\dots$ sont alors créés (dans le milieu interstellaire, on s'intéresse le plus souvent au niveau fondamental) et les niveaux de rotations dépendent de ce couplage entre rotation et torsion.

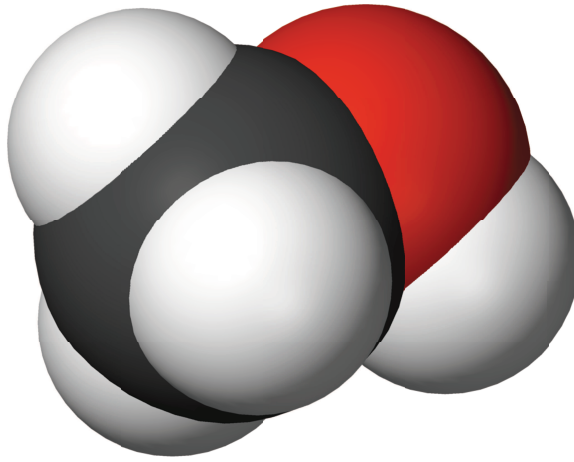


FIGURE 4.5 – Molécule de méthanol

A partir de ces considérations spectroscopique les fonctions de partition du méthanol et des isotopologues simplement deutérés de CH_3OH peuvent être calculées. Elles sont données ci-dessous. Nous devons connaître ces fonctions de partition pour déterminer le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$.

4.3.1.1 Fonctions de partition de CH_3OH et CH_3OD

Ces deux molécules possèdent la même symétrie, avec en particulier une invariance du groupement méthyle par rotation de $2\pi/3$ autour de la liaison C-O. Le traitement quantique de ces molécules reprend le cas de la toupie symétrique. Le mouvement de rotation d'une molécule-toupie symétrique peut être décrit par deux nombres quantiques de rotation : J , la composante de l'opérateur de moment angulaire et $K = |k|$, le nombre quantique de la projection du moment angulaire sur l'axe de rotation. L'énergie rotationnelle d'une toupie symétrique s'exprime sous la forme :

$$E(J, K)/h = (A - B)K^2 + BJ(J + 1) \quad (4.4)$$

J représente le nombre quantique de rotation et indique les différents niveaux d'énergies rotationnelles de la molécule. Chaque projection de J est quantifiée par unités de $K\hbar$, où K peut prendre toutes les valeurs entières entre $-J$ et J . A et

B quant à eux, représentent les constantes rotationnelles. De plus, le terme $A - B$ demeurant positif, l'énergie des niveaux augmentent avec K pour un J fixé.

Lorsqu'on introduit le mouvement de torsion du méthanol, les énergies des niveaux sont alors, de plus, représentées par le nombre quantique de la vibration de torsion ν_t et le nombre quantique du sous-niveau torsionnel σ .

Pour le méthanol, il est généralement considéré l'existence de trois états de symétrie de torsion : $A, E1$ et $E2$ correspondant respectivement à $\sigma = 0, +1, -1$ (e.g. [Lees & Baker, 1968](#); [Maret et al., 2005](#)). On se réfère par ailleurs aux états $E1$ et $E2$ comme des états doublement dégénérés de symétrie E avec des valeurs positives et négatives de k ([Lees et al., 1973](#)).

Les niveaux des espèces de symétrie A sont torsionnellement doublement dégénérés mais cette dégénérescence est levée par la légère asymétrie de la molécule. Ces doublets peuvent être représentés par les notations $A1$ et $A2$ utilisées dans la théorie des groupes (pour décrire les groupes de symétrie $C3v$). Cependant la convention la plus courante implique généralement d'utiliser les labels $A+$ et $A-$.

Il ne peut par ailleurs exister de transitions dipolaires entre des états de symétrie A et E .

En outre les poids statistiques des états A et E dépendent de la nature (plus exactement du spin) des trois atomes du groupement méthyle (spins valent $1/2$ pour H). Dans le cas du méthanol, la statistique des spins peut permettre de considérer les états de symétrie E comme non dégénérés ([Parise et al., 2003](#)). La fonction de partition est alors approximée à deux fois celles du rotateur rigide Z_{rig} , en considérant les poids statistiques g_I unités pour les deux espèces A et E .

$$Z(T) = Z_A(T) + Z_E(T) = Z_{rig}(T) + Z_{rig}(T) \exp\left(-\frac{E_0}{k_b T}\right) \quad (4.5)$$

où $E_0 = 5.5 \text{ cm}^{-1}$ ([Parise, 2004](#)) est l'énergie du niveau fondamental des sous-états E , exprimé relativement au fondamental des sous-états A , et k_b , la constante de Boltzmann.

Lorsque la température est suffisamment élevée et vérifie la relation $T \gg \frac{E_0}{k}$ (en pratique la température rotationnelle³ doit être fortement supérieure à la plus grande des constantes rotationnelles, en l'occurrence $A(\text{CH}_3\text{OH}) \sim 6 \text{ K}$) et en négligeant les différences d'énergie entre même niveaux de symétries A et E , la fonction de partition, $Z(T)$, de CH_3OH et CH_3OD peut être estimée à deux fois la fonction de partition rotationnelle d'une toupie asymétrique :

$$Z(T) \sim 2 \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_b T}{h}\right)^3}. \quad (4.6)$$

A, B et C sont les constantes rotationnelles de la molécule exprimées en Hz où $A(\text{CH}_3\text{OH}) = 127.484 \text{ GHz}$, $B(\text{CH}_3\text{OH}) = 24.679 \text{ GHz}$, $C(\text{CH}_3\text{OH}) = 23.769 \text{ GHz}$, et $A(\text{CH}_3\text{OD}) = 110.125 \text{ GHz}$, $B(\text{CH}_3\text{OD}) = 23.436 \text{ GHz}$, $C(\text{CH}_3\text{OD}) = 21.987 \text{ GHz}$. h

3. Lorsque la molécule s'excite, elle peut se mettre à tourner plus rapidement, ce qui a pour conséquence d'augmenter son énergie cinétique et donc la température.

représente la constante de Planck.

Nous obtenons ainsi $Z(T)=1.23T^{3/2}$ pour CH_3OH et $Z(T)=1.42T^{3/2}$ pour CH_3OD .

4.3.1.2 Fonction de partition de CH_2DOH

Dans cette configuration, les atomes liés au carbone du groupement méthyle ne sont plus équivalents par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe CO, et ce à cause de la présence de l'atome de deutérium.

Le niveau torsionnel fondamental de cette molécule est alors composé de trois sous-niveaux non dégénérés : e_0 (0 K), e_1 (13,4 K), et o_1 (18.3 K), pouvant être cependant considérés comme dégénérés lorsque la température du milieu observé est suffisamment élevée ($T \gg 20\text{K}$). La fonction de partition totale de la molécule dans le niveau vibrationnel fondamental s'écrit :

$$Z(T) = Z(e_0) + Z(o_1)\exp\left(-\frac{E(o_1)}{T}\right) + Z(e_1)\exp\left(-\frac{E(e_1)}{T}\right) \quad (4.7)$$

De fait, nous obtenons (Parise, 2004) :

$$Z(T) = 0.75T^{\frac{3}{2}}\left(1 + \exp\left(-\frac{13.4}{T}\right) + \exp\left(-\frac{18.3}{T}\right)\right) \quad (4.8)$$

4.3.2 Principe du diagramme rotationnel

En supposant qu'un gaz est à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et à la température T , le peuplement des différents niveaux d'énergie d'une molécule est entièrement déterminé par les collisions et obéit à la loi de Boltzmann (Lequeux, 2002) :

$$\frac{n_u}{n_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left[\frac{-(E_u - E_l)}{k_b T}\right] \quad (4.9)$$

où g_u et g_l sont les poids statistiques (nombre de sous-niveaux) des niveaux u et l respectivement⁴, $E_u - E_l = h\nu_{ul}$ est la différence d'énergie entre le niveau u et l avec ν_{ul} la fréquence de la transition $u \rightarrow l$.

De plus dans ce cas, la densité totale de molécules dans le niveau supérieur u et contenue dans une section orthogonale à la ligne de visée, appelée aussi densité de colonne⁵ et notée N_u , est donnée par (e.g. Goldsmith & Langer, 1999; Parise, 2004) :

$$\frac{N_u}{g_u} = \frac{N_{tot}}{Z(T)} \exp\left[\frac{-E_u}{k_b T}\right] \quad (4.10)$$

où N_{tot} représente la densité de colonne totale de la molécule (i.e. la somme des densités de colonne dans tous les niveaux hauts des transitions de la molécule) et $Z(T)$ la fonction de partition de la molécule à la température T .

4. Le poids statistique d'un niveau n dont le moment angulaire total est représenté par le nombre quantique J est $g_n = 2J+1$.

5. La densité de colonne permet d'évaluer le nombre de particules rencontrées par un rayonnement le long d'une ligne de visée

Les densités de colonne N_u des différents niveaux u de la molécule peuvent être dérivées à partir des observations selon (Goldsmith & Langer, 1999) :

$$N_u = \frac{8\pi k_b \nu_{ul}^2}{hc^3 A_{ul}} \left(\frac{\tau}{1 - e^{-\tau}} \right) \quad (4.11)$$

c est la vitesse de la lumière, A_{ul} le coefficient d'Einstein de désexcitation (s^{-1}) spontanée de la transition $u \rightarrow l$, ν_{ul} la fréquence de la transition, T_{mb} la température du lobe primaire mesurée pendant l'observation d'une source, $\int T_{mb} dv$ flux d'émission suite à la transition et τ l'opacité de la source ou profondeur optique de la transition.

En considérant les forces de raies $\mu^2 S$ (Deb²), la relation précédente s'écrit :

$$N_u = \frac{g_u 3k_b}{8\pi^3 \nu_{ul} (\mu^2 S)} \left(\frac{\tau}{1 - e^{-\tau}} \right) \quad (4.12)$$

Dans le cas où les raies sont optiquement minces ($\tau \ll 1$), nous avons la relation d'équivalence :

$$1 - e^{-\tau} \sim \tau \quad (4.13)$$

Nous obtenons alors en fonction des coefficients d'Einstein :

$$\frac{N_u}{g_u} = \frac{8\pi k_b \nu_{ul}^2}{hc^3 A_{ul} g_u} \int T_{mb} dv \quad (4.14)$$

ou en fonction des forces d'oscillateur de raies,

$$\frac{N_u}{g_u} = \frac{3k_b}{\nu_{ul} (\mu^2 S)} \int T_{mb} dv \quad (4.15)$$

De fait la densité de colonne du niveau u est directement proportionnelle au flux observé.

N_u déterminé ; en reprenant l'équation 4.10, nous pouvons écrire

$$\ln\left(\frac{N_u}{g_u}\right) = \ln\left(\frac{N_{tot}}{Z(T)}\right) - \frac{E_u}{k_b T} \quad (4.16)$$

Ainsi en traçant dans un diagramme les valeurs de $\ln(\frac{N_u}{g_u})$ en fonction de E_u pour chacune des transitions observées, nous devons logiquement obtenir une droite de pente $-\frac{1}{k_b T}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(\frac{N_{tot}}{Z(T)})$. Premièrement, la pente de la droite fournit la température "d'excitation rotationnelle" de la molécule. Elle correspond à la température de la molécule lorsque cette dernière se situe dans un gaz à l'équilibre thermodynamique local. Dans ce cas les collisions conduisent à un équilibre d'excitation entre les différents niveaux rotationnels de la molécule et le peuplement de ces niveaux suit une distribution maxwellienne (Eq. 4.9). D'autre part, la densité de colonne totale de la molécule est déterminée en calculant la fonction de partition à la température "rotationnelle".

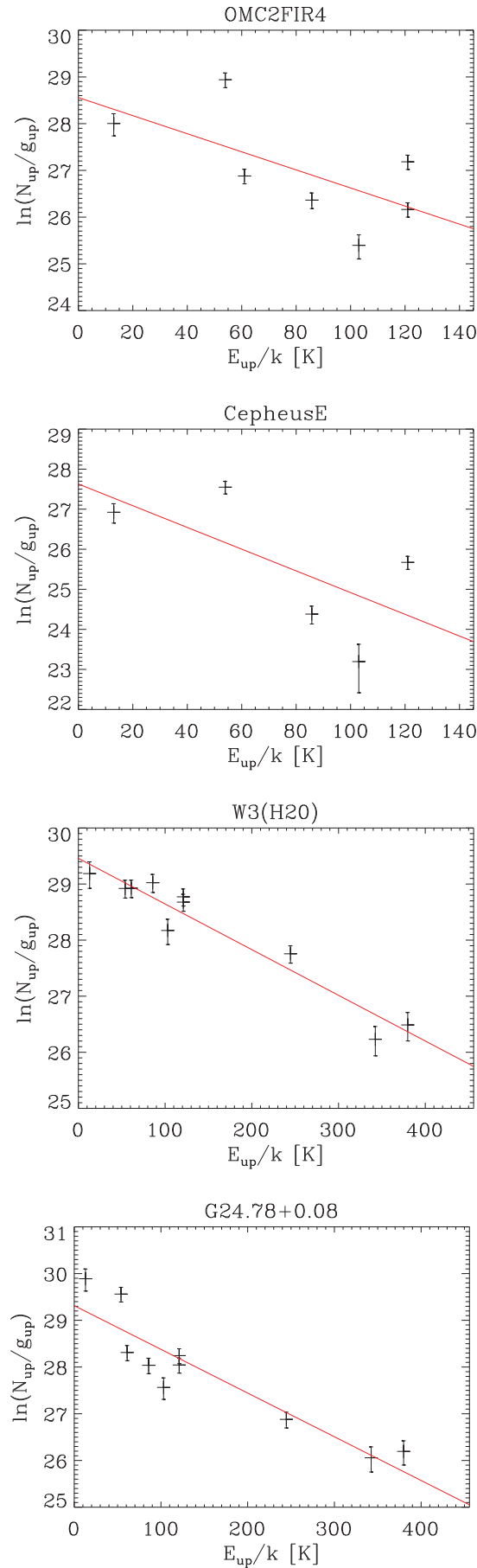


FIGURE 4.6 – Diagrammes rotationnels pour les transitions observées du méthanol dans OMC2FIR4, Cepheus E, W3(H₂O) et G24.78+0.08. La droite est le résultat du fit.

4.3.3 Diagramme rotationnel de CH₃OH

Nous avons tracé les diagrammes rotationnels du méthanol pour chacune des sources étudiées (cf Tab. 4.2). Ces diagrammes sont présentés dans la figure 4.6.

Les températures rotationnelles et densités de colonne obtenues pour le méthanol et pour les différentes sources étudiées, sont données dans la table 4.4.

TABLE 4.4 – Les densités de colonne ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) et les températures rotationnelles du méthanol en fonction des différentes sources étudiées.

Type protostellaire	Source sélectionnée	N_{tot}	T_{rot} (K)
Haute-masse	W3(H ₂ O)	13^{+3}_{-2}	133 ± 17
Haute-masse	G24.78+0.08	9.3^{+7}_{-4}	113 ± 44
Masse intermédiaire	OMC2 FIR4	$1.4^{+2}_{-0.8}$	48 ± 24
Masse intermédiaire	Cepheus E	$0.5^{+0.8}_{-0.3}$	44 ± 31

Ces températures et densités sont significativement plus importantes dans les sources stellaires massives que dans les protoétoiles de masse intermédiaire. Nous notons en effet des températures supérieures à 100 K pour les étoiles massives tandis qu'elles sont mesurées autour de 50 K dans les protoétoiles de masse intermédiaire. Les molécules de méthanol sont également moins abondantes d'un facteur 10 dans ces dernières.

4.3.4 Méthodes de détermination du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$

Nous supposons que les raies d'émission sont optiquement minces et que la source est homogène. Dans ce cas, à partir de l'équation 4.15 et à condition que les populations de tous les niveaux d'énergies moléculaires demeurent à la même température rotationnelle T_{rot} , nous pouvons pour chaque isotopologue, dériver la densité de colonne totale N_i . Elle est obtenue à partir du flux d'émission de la raie W_i (avec $W = \int T_{mb} dv$) pour l'une des transitions observées :

$$N_i = \left(\frac{3k_b W_i}{8\pi^3 \nu_i (\mu^2 S)_i} \right) Z_i(T_{rot}) \exp \left[\frac{E_{u,i}}{k_b T_{rot}} \right], \quad (4.17)$$

où $Z_i(T_{rot})$ est la fonction de partition et ν_i la fréquence de la transition à partir du niveau haut d'énergie $E_{u,i}$, correspondant à la force de bande $(\mu^2 S)_i$.

En supposant alors que la distribution spatiale des deux isotopologues deutérés est la même dans les régions d'observations, le rapport d'abondance $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ est simplement égal au rapport des densités de colonne totale :

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{W_1}{W_2} \right) \frac{Z_1(T_{rot}) \nu_2 (\mu^2 S)_2}{Z_2(T_{rot}) \nu_1 (\mu^2 S)_1} \exp \left[\frac{E_{u,1} - E_{u,2}}{k_b T_{rot}} \right], \quad (4.18)$$

où (1) and (2) renvoie respectivement à CH₂DO et CH₃OD.

En conséquence, l'estimation du rapport d'abondance dépend de la température rotationnelle présumée. En outre, les fonctions de partitions des deux isotopologues deutérés du méthanol peuvent être calculées à partir des équations 4.8 et 4.6, moyennant la connaissance de cette température. En pratique pour toutes les sources étudiées, le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ est découvert cependant essentiellement insensible à T_{rot} (entre 20 et 220 K), d'autant plus que l'écart d'énergie des niveaux hauts entre les deux isotopologues, $E_{u,1} - E_{u,2}$, est petit (Fig. 4.7). Le rapport des fonctions de partition entre CH_2DOH and CH_3OH varie premièrement très peu, entre 1 et 1.5 plus exactement, pour des températures d'excitation entre 20 et 220 K. Et surtout, plus la différence $E_{u,1} - E_{u,2}$ est faible, plus le poids de l'exponentielle dans l'équation 4.18 devient négligeable.

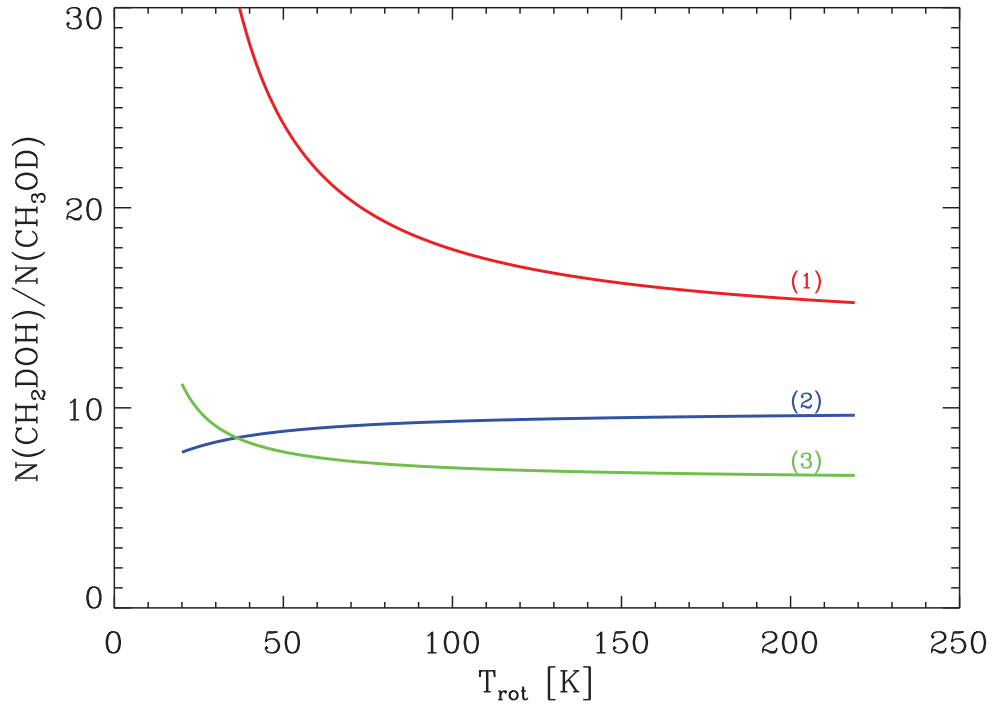


FIGURE 4.7 – Le rapport des densités de colonne des deux isotopologues deutérés du méthanol dans la source OMC2FIR4 est tracé en fonction de la température d'excitation rotationnelle. La courbe (1) correspond à un écart $E_{u,1} - E_{u,2}$ de 39.7 K, la courbe (2) à un écart de 4.2 K et la courbe (3) à un écart de 20.5 K.

Néanmoins le nombre de raies détectées pour CH_2DOH et CH_3OD est trop faible pour obtenir en utilisant la méthode du diagramme rotationnel, une estimation fiable de T_{rot} . Nous avons alors supposé qu'elle correspond simplement, pour chaque source, à la température d'excitation de l'isotopologue principal CH_3OH , déduite dans ce cas via la méthode du diagramme rotationnel (Tab. 4.4).

Une fois la température rotationnelle de CH_2DOH et CH_3OD connue, le rapport d'abondance $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$ peut être déterminé à partir de 2 méthodes :

- Les densités de colonne totale de CH₂DOH et CH₃OD peuvent être estimées à partir de chacune des raies détectées en utilisant l'équation 4.17. Le rapport de la moyenne des densités de colonne fournit une première mesure du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$. Cette méthode cependant requiert de prendre en compte les erreurs de calibration, puisque des données provenant de deux gammes de fréquence sont utilisées. Les résultats sont montrés dans la colonne 7 de la table 4.5.
- En utilisant l'équation 4.18, nous pouvons obtenir autant de rapports d'abondance qu'il existe de paires formées avec les raies de CH₂DOH et CH₃OD. Néanmoins quelques unes de ces paires permettent d'atteindre une meilleure précision sur le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$. Elles satisfont à deux critères :
 - les énergies des niveaux hauts des transitions pour les deux isotopologues deutérés du méthanol doivent être voisines.
 - les raies considérées doivent appartenir à la même bande de fréquence, ce qui permet alors d'ignorer l'incertitude de calibration.

En pratique, dans nos mesures, une seule paire de raies satisfait à ces deux critères. Ces raies sont aux fréquences de 134.0655 GHz (pour CH₂DOH) et 133.9254 GHz (pour CH₃OD), et enregistrent un $\Delta E_{up} \sim 4.2$ K (Tab. 4.3). Cette paire a donc été sélectionnée pour dériver le rapport d'abondance $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$. Les résultats via cette méthode sont donnés dans la colonne 6 de la table 4.5.

4.4 Discussion

4.4.1 Résultats

Les deux méthodes (Tab. 4.5) conduisent à des résultats fortement similaires, aux incertitudes près, suggérant une certaine fiabilité dans nos dérivations de rapport.

La table 4.5 indique clairement que dans les étoiles de masse intermédiaire, le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ est plus grand que 3 et bien plus grand que le même ratio dans les sources protostellaires massives. Pour ces dernières, seulement des limites supérieures du rapport ont été extraites, et ce parce qu'aucune raie de CH₂DOH n'a été détectée.

In fine, nous avons tracé le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ en fonction de la luminosité des protoétoiles, pour toutes les sources (excepté G24.78+0.08) dans lesquelles ce rapport a été mesuré (Fig. 4.8). En plus de nos observations, nous avons par conséquent inclus un échantillon d'étoiles de faible masse (Parise *et al.*, 2006) et le coeur chaud Orion IRc2 (Jacq *et al.*, 1993).

Nos résultats confirment les observations précédentes de Jacq *et al.* (1993) : le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ est substantiellement plus bas dans les étoiles massives que dans les étoiles de faible masse, typiquement d'un ordre de grandeur. De plus, ils suggèrent que les mêmes mécanismes de deutération du méthanol sont à l'oeuvre dans les protoétoiles de masse intermédiaire et de faible masse. Les rapports $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ mesurés dans ces sources sont très proches. Nous constatons donc une différence de deutération selective du méthanol en fonction de la masse des protoétoiles. D'autre part, nous observons que dans toutes les sources étudiées, le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ diffère de la valeur 3 prédit par le modèle de chimie sur les grains de Charnley *et al.*

TABLE 4.5 – Luminosité, distance au soleil, densité de colonne de CH_3OH ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), température rotationnelle de CH_3OH (K) et rapport des densités de colonne des isotopologues deutérés du méthanol $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$ pour différentes étoiles de faible masse, de masse intermédiaire et massives. La colonne $[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$ contient le rapport des abondances dérivé de la paire de raies aux fréquences 134.0655 GHz (pour CH_2DOH) et 133.9254 GHz (pour CH_3OD). Ces raies montrent de similaires E_{up} ($\Delta E_{up} \sim 4.2 \text{ K}$). La colonne ($<[\text{CH}_2\text{DOH}]>/<[\text{CH}_3\text{OD}]>$) contient les rapports dérivés de la moyenne des densités de colonne (se reporter au § 4.3.4 pour de plus amples précisions). Les valeurs pour les étoiles de faible masse (IRAS 16293, IRAS 4a, IRAS 4b and IRAS 2) et d’Orion IRc2 proviennent respectivement de Parise *et al.* (2002), Parise *et al.* (2006) et Jacq *et al.* (1993). ^a (Parise *et al.* , 2006). ^b (e.g. Crimier *et al.* , 2009, 2010). ^c (Bisschop *et al.* , 2007). ^d (Remijan *et al.* , 2004). ^e (Robberto *et al.* , 2005). ^f (Chernin & Wright, 1996).

Source	Luminosity (L_{\odot})	Distance (pc)	$N_{tot}(\text{CH}_3\text{OH})$	$T_{rot}(\text{CH}_3\text{OH})$ (K)	$[\text{CH}_2\text{DOH}]/[\text{CH}_3\text{OD}]$	$<[\text{CH}_2\text{DOH}]>/<[\text{CH}_3\text{OD}]>$
IRAS 16293	27 ^a	160 ^a	3.5 ± 0.4	85 ± 6		21^{+25}_{-9}
IRAS 4A	6 ^a	220 ^a	0.7 ± 0.1	38 ± 3		14^{+6}_{-4}
IRAS 4B	6 ^a	220 ^a	0.8 ± 0.3	85 ± 17		26^{+9}_{-6}
IRAS 2	16 ^a	220 ^a	1.1 ± 0.4	207 ± 48		> 5.5
OMC2FIR4	$1 \cdot 10^3$ ^b	450 ^b	$1.4^{+2}_{-0.8}$	48 ± 24	9 ± 3	8 ± 7
Cepheus E	$1 \cdot 10^2$ ^b	730 ^b	$0.5^{+0.8}_{-0.3}$	44 ± 31	20 ± 5	18 ± 5
W3(H ₂ O)	$2 \cdot 10^4$ ^c	2000 ^c	13^{+3}_{-2}	133 ± 17	< 0.9	
G24.78+0.08	$7 \cdot 10^4$ ^d	7700 ^d	9.3^{+7}_{-4}	113 ± 44	< 1.4	
Orion IRc2	$5 \cdot 10^3$ ^e	450 ^f	84 ± 8.0	112 ± 11		$1.1 - 1.5$

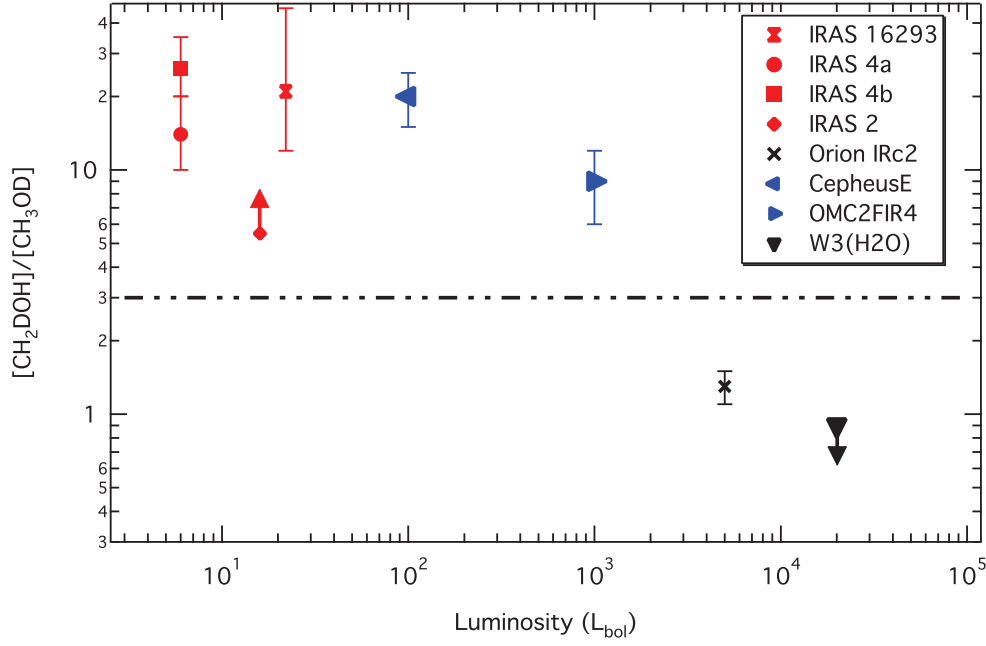


FIGURE 4.8 – Les rapports d’abondance $R = \frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$, entre les isotopologues deutérés du méthanol, déduits des observations d’étoiles massives (en noir), d’étoiles de masse intermédiaire (en bleu) et d’étoiles de faible masse (en rouge). Ces rapports sont tracés en fonction de la luminosité de l’étoile. Les différents rapports et luminosités sont extraits de *Parise et al. (2006)* pour les étoiles de faible masse et de *Jacq et al. (1993)* pour le coeur chaud et dense Orion IRc2. Les autres rapports sont déduits de nos observations. A noter que la limite supérieure reportée dans la table 4.5 pour la protoétoile massive G24.78+0.08 n’est pas présente sur la figure. Cette absence est liée à l’identification incertaine de la raie de CH_3OD à 133.9254 GHz. La ligne en pointillée représente la valeur de R prédite par un modèle de chimie sur les grains (*Charnley et al. , 1997*).

(1997). Dans les étoiles de faible masse et de masse intermédiaire, il est largement supérieur à la prédiction tandis que dans les étoiles massives il est significativement en deçà. En conséquence, quelque soit la masse de la source, le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ mesuré en phase gaz n'est pas compatible avec les modèles actuels de deutération du méthanol dans les manteaux des grains selon les processus décrits par (Tielens, 1983) (additions d'atomes H et D sur un solide de CO). De fait, des processus additionnels ou alternatifs dans le solide et/ou en phase gaz (post-évaporation) doivent probablement se produire dans les différents types de protoétoiles.

4.5 Fractionnement du méthanol, étoiles et échanges H/D

Basé sur des travaux théoriques ou expérimentaux, nous discutons ici des différents mécanismes s'opérant dans les grains et/ou en phase gaz, et susceptibles de contraindre le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ à des valeurs inférieures ou supérieures à la valeur 3, prédite par le modèle de Charnley *et al.* (1997).

4.5.1 Deutération sélective du méthanol dans les étoiles de faibles masses et de masses intermédiaires.

Pour les étoiles de faible masse et de masse intermédiaire tout d'abord, différents processus ont été suggérés dans le but d'expliquer la faible abondance de CH_3OD en comparaison à CH_2DOH .

Premièrement, CH_3OD pourrait être détruit préférentiellement dans la phase gazeuse via des réactions de protonations (Osamura *et al.*, 2004). Ces réactions conduiraient effectivement à la formation des ions CH_2DOH^+ et CH_3ODH^+ , qui par la suite seraient soumis à une recombinaison dissociative. Dans un cas (CH_2DOH^+), la réaction avec les électrons permettrait uniquement la formation de CH_2DOH . En revanche, dans l'autre cas (CH_3ODH^+) deux voies de synthèse sont possibles par cette recombinaison, l'une formant CH_3OD et la seconde CH_3OH , réduisant ainsi consécutivement l'abondance de CH_3OD en phase gazeuse.

D'autre part, des expériences en laboratoire ont indiqué que des échanges H/D en phase condensée pourrait également altérer la deutération originelle du méthanol. Il est en effet maintenant admis que les atomes D provenant de la phase gaz peuvent réagir à la surface d'un grain de CO (e.g. Hidaka *et al.*, 2004; Nagaoka *et al.*, 2005) et assurer la formation d'une partie du méthanol deutéré. L'enrichissement en deutérium, incluant les multiples deutérations, est cependant préférentiellement obtenu par des échanges entre ces atomes D et le solide de méthanol hydrogéné lui même (Watanabe & Kouchi, 2002). Les expériences de Nagaoka *et al.* (2005) et celles décrites dans Watanabe & Kouchi (2008) ont effectivement démontré que du méthanol simplement, doublement et triplement deutéré sur sa fonction méthyle, pouvait être formé par substitution H/D. Ces auteurs sont donc parvenus à expliquer l'enrichissement en deutérium du méthanol interstellaire, tel qu'il est observé dans les étoiles de faible masse et de masse intermédiaire. En particulier, l'absence dans leur expérience (la sensibilité de leur instrument ne permettait pas de les détecter) de la molécule CH_3OD est prétendue concorder avec sa faible abondance dans l'envi-

ronnement gazeux des protoétoiles. Les travaux de [Nagaoka et al. \(2005\)](#) ne sont cependant pas complètement représentatifs des conditions du milieu interstellaire. En effet, les glaces interstellaires sont présentes en tant que mélanges complexes où H_2O est la molécule majoritaire. De plus, les mécanismes de non deutération de la fonction hydroxyle ne sont pas clairement démontrés, notamment parce que les solides étudiés sont analysés par spectroscopie de masse après leur évaporation. En complément les travaux présentés dans le Chapitre 3 et publiés dans [Ratajczak et al. \(2009\)](#) ont proposé un mécanisme de perte du deutérium en phase solide. Nous avons en effet démontré que des échanges H/D se produisaient entre les groupements hydroxyles des molécules d'eau et de méthanols deutérés (CD_3OD), et ce lorsque le mélange de glace était chauffé au dessus de 120 K. Ces échanges conduiraient à la formation de CD_3OH et HDO dans le mélange de glace. Du point de vue astrophysique, la fonction hydroxyle du méthanol deutéré, molécule formée effectivement sur les grains ([Nagaoka et al. , 2005](#)), subirait une substitution D-H lorsque les grains sont chauffés dans l'environnement protostellaire. In fine, lorsque ces molécules s'évaporerait et retrouveraient la phase gazeuse, elles présenteraient moins de deutériums sur leur groupement hydroxyle. Ce processus d'échange spontané permet d'expliquer très simplement la deutération sélective du méthanol en phase gazeuse. Il est capable de contraindre le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ à des valeurs au delà de celle prédite par le modèle de chimie sur les grains (<3) ([Charnley et al. , 1997](#)). Observationnellement parlant, il s'accorde avec les abondances relatives des isotopologues deutérés du méthanol dans les protoétoiles de faible masse (e.g. [Parise et al. , 2004, 2006](#)) et de masse intermédiaire. Il n'exclut pas la formation du méthanol deutéré sur sa fonction hydroxyle. Il est de fait compatible avec les détections, certes faibles mais bien présentes, de CH_3OD dans les régions de formation stellaire de faible masse.

4.5.2 L'énigme du fractionnement du méthanol dans les étoiles massives

Les mécanismes (e.g. [Osamura et al. , 2004](#); [Nagaoka et al. , 2005](#); [Ratajczak et al. , 2009](#)) évoqués indiquent une forte sélectivité de deutération du méthanol du coté méthyle et tendent à expliquer la réduction de l'abondance de CH_3OD en comparaison à CH_2DOH , telle qu'elle est observée dans les sources protostellaires de faible masse et de masse intermédiaire. En revanche, ils échouent lorsqu'il s'agit d'expliquer le faible rapport mesuré en direction des étoiles massives (W3(H_2O), G24.78+0.08 et Orion IRc2) pour lesquels $[\text{CH}_3\text{OD}] \sim [\text{CH}_2\text{DOH}]$ ou $[\text{CH}_3\text{OD}] > [\text{CH}_2\text{DOH}]$. Premièrement les temps caractéristiques impliqués dans la formation de ces sources sont cependant plus courts. De fait, la phase froide favorable à la formation des molécules sur les grains, est moins longue.

D'autre part, la température du gaz dans les coeurs chauds massifs peut être significativement plus élevée qu'au sein des étoiles de faible masse et de masse intermédiaire. Les températures rotationnelles de CH_3OH réportées dans la table. 4.5 confirme cette tendance, à l'exception certes de la valeur de T mesurée dans IRAS 2. De fait ces caractéristiques propres aux étoiles massives pourraient expliquer ces différences dans les rapports $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ mesurés.

A la suite des travaux pionniers de [Charnley et al. \(1997\)](#), [Osamura et al. \(2004\)](#)

ont notamment examiné l'impact d'une augmentation de 50 à 100 K de la température du gaz, en utilisant un réseau chimique typique d'une étoile massive. Ils ont montré, entre 50 et 100 K, que le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ décroissait d'une valeur quelque peu supérieure à 3 jusqu'à ~ 1 . Ils attribuaient cet effet à la réaction entre CH_3OH et H_2DO^+ (donneur de deutéron en phase gazeuse à 100 K) :



et à la recombinaison dissociative successive formant CH_3OD et CH_3OH . Cependant, afin de réduire le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ en deçà de 3, le rapport d'abondance $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ devait être incroyablement large, précisément autour de 0.1, au contraire de la plupart des observations ($[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}] < 0.1$) (e.g. [Parise et al. , 2003](#); [Dartois et al. , 2003](#); [Liu et al. , 2011](#); [Coutens et al. , 2011](#)).

Des processus d'isomérisation avaient aussi été proposés par [Charnley et al. \(1997\)](#). Cette interconversion était susceptible de contraindre l'abondance de $[\text{CH}_3\text{OD}]$ à une valeur voisine de $[\text{CH}_2\text{DOH}]$, telle qu'observée dans Orion IRc2. Toutefois les calculs quantiques d'[Osamura et al. \(2004\)](#) ont démontré que les réarrangements internes du méthanol deutéré ou non (sous sa forme neutre, ionique ou protonné) ne peuvent se produire efficacement à basse température (< 300 K). Autrement dit, l'interconversion en particulier entre CH_3OD et CH_2DOH , par mobilité du deutérium d'un groupe fonctionnel du méthanol à l'autre, n'est pas envisageable.

L'échec de ces mécanismes conduit à admettre que la deutération du méthanol dans les protoétoiles massives, pour lesquelles l'abondance de CH_2DOH est pratiquement identique ou inférieure à celle de CH_3OD , reste pour le moins mystérieuse.

Elle peut être liée au faible enrichissement en deutérium de ces sources en comparaison aux étoiles de faibles masses ([Parise, 2004](#); [Ceccarelli et al. , 2007](#)). Il est également important de souligner que les distances par rapport au soleil demeurent considérablement plus élevées pour les étoiles massives que pour les autres types de sources (Tab. 4.5). En conséquence, les régions sondées sont beaucoup plus étendues dans ces objets massifs, pouvant affecter la mesure du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ si la distribution spatiale à longue échelle de ces deux isotopologues deutérés est différente.

Quoiqu'il en soit, des études théoriques et expérimentales, en particulier sur les échanges H/D dans les glaces, sont définitivement indispensables pour améliorer notre compréhension de la chimie du deutérium dans ces sources massives. In fine, une révision complète de la deutération et des mécanismes impliqués dans ces environnements stellaires semble inévitable. Dans ce contexte, il est intéressant de noter que [Thi et al. \(2010\)](#) ont démontré très récemment qu'un rapport d'abondance $[\text{HDO}]/[\text{H}_2\text{O}]$ élevé ($> 10^{-2}$) pouvait être obtenu dans un gaz dense ($n_H > 10^6 \text{ cm}^{-3}$) et chaud ($T = 100$ à 1000 K), à travers en particulier des réactions neutre-neutre et de photo-dissociation.

4.5.3 Une deutération sélective généralisée à d'autres molécules interstellaires

En plus des efforts de modèles et de compréhension de la deutération du méthanol dans les différents types de sources protostellaires, de nouvelles observations

sont cruciales pour évaluer si d'autres espèces interstellaires avec des groupes fonctionnels singuliers (HCOOCH_3 , HCONH_2 and CH_3NH_2 par exemple) présentent également une deutération sélective.

Les résultats du Chapitre 3 suggèrent que des processus similaires d'échanges spontanés dans les manteaux glacés peuvent se produire entre d'autres groupes fonctionnels, tel que les groupements amines ND. Des substitutions isotopiques ont en effet été observés expérimentalement dans le mélange de glaces $\text{CD}_3\text{ND}_2:\text{H}_2\text{O}$. Dans la mesure où aucun processus additionnel ou alternatif post évaporation n'intervient, CH_2DNH_2 devrait être, en conséquence, significativement plus abondant dans les environnements protostellaires que CH_3NHD . Malheureusement, seule l'espèce CH_3NHD a été identifiée provisoirement (Fourikis *et al.*, 1977) mais sa détection fut réfutée quelques années plus tard par MacLeod *et al.* (1979).

Cela étant la détection des isotopologues deutérés de la méthylamine fournirait des données pertinentes quand à la deutération de molécules complexes organiques (COMs) interstellaires. Le rapport $[\text{CH}_2\text{DNH}_2]/[\text{CH}_3\text{NHD}]$ pourrait probablement être mesuré, ce qui appuierait peut être le mécanisme proposé dans cette thèse et démontré au Chapitre 3. Cependant les fréquences de CH_3NHD ne sont connues à ce jour que dans le centimétrique et n'autorisent pas son observation dans le millimétrique. In fine les fréquences de CH_2DNH_2 ne sont pas encore connues.

D'autres COMs, potentiellement sensibles au même mécanisme d'échange isotopique, présente un intérêt interstellaire tout aussi grand. La formamide (HCONH_2) par exemple, la plus simple molécule interstellaire contenant une liaison peptide $\text{C}(\text{O})\text{NH}$, fut premièrement découvert par Rubin *et al.* (1971) en direction du centre galactique, Sgr B2 et possiblement vers Sgr A, deux régions de formation d'étoiles massives. En phase gaz, cette molécule peut potentiellement se former lors de la réaction entre NH_2 et H_2CO . Les modèles courants en phase gazeuse sont cependant incapables de reproduire l'abondance ($\sim 10^{-11}$ - 10^{-9}) observée dans les cœurs denses et chauds d'Orion KL et Sgr B2(N) (e.g. Turner & Lubowich, 1991; Hollis *et al.*, 2006). Le scénario le plus probable consiste donc à former cette espèce à la surface des grains. De récents travaux expérimentaux ont démontré que cette molécule peut être synthétisée par irradiation VUV d'un solide HNCO (Raunier *et al.*, 2004) ou par photolyse d'un solide $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Ces voies de synthèse n'ont cependant jamais été observationnellement confirmées. Il faudrait pour cela que la formamide, ainsi que la variété d'isotopologues deutérés qu'elle possède (jamais observés), soient détectés dans un échantillon conséquent de sources aux caractéristiques variées; et ce dans le but de contraindre suffisamment les rapports d'abondances. Leur détections (ou limites supérieures) et celle de l'espèce mère dans des étoiles de faible masse (régions où les COMs sont les plus abondants) fourniraient des contraintes cruciales sur l'origine et les voies de synthèse de la formamide interstellaire. De même elles permettraient de mieux appréhender les différences de chimie (du deutérium) entre les protoétoiles massives d'une part, et de faible masse et de masse intermédiaire d'autre part. Dans ce but, un proposal a été soumis au 30m à l'IRAM en février 2011. La source visée était une étoile de faible masse, IRAS 16293-2422. Outre les raisons scientifiques évoquées en amont, la formamide a également été sélectionnée par choix stratégique. En effet, cette espèce et d'autres molécules doivent être étudiées dans le cadre d'un projet d'ANR baptisé FORCOM, dont l'IPAG est pilote. Or très récemment, les fréquences dans le millimétrique de ses isotopologues deutérés

ont idéalement été déterminées par nos collaborateurs (Margules Laurent (PhLAM - FR) ; Motiyenko Roman (PhLAM - FR), permettant leur recherche astronomique. Par ailleurs, le proposal soumis a été classé B mais l'IRAM ne nous a pas permis de bénéficier du temps d'observation imparti. De fait, nous avons soumis de nouveau ce proposal courant septembre 2011 et il a été classé B.

Conclusion et Perspectives

Sommaire

5.1 Synthèse des résultats	157
5.1.1 Les échanges H/D	158
5.1.2 Deutération selective du méthanol en fonction de la masse des protoétoiles	159
5.2 Perspectives	159
5.2.1 Perspectives expérimentales	159
5.2.2 Perspectives observationnelles	160
5.2.3 Perspectives théoriques	161

La conclusion sera constituée de deux parties. Dans une première partie, nous présenterons les résultats majeurs de cette thèse. Le lecteur trouvera des résultats expérimentaux et observationnels. Ils seront discutés en rapport avec le contexte astrophysique actuel. Enfin, dans une dernière partie, nous évoquerons les perspectives de cette thèse, incluant travaux potentiels et collaborations futures.

5.1 Synthèse des résultats

Les résultats de cette thèse peuvent être découpés en deux volets :

- Premièrement, nous démontrons que des substitutions isotopiques H/D se produisent dans des mélanges intimes de glace, entre des composés organiques et l'eau. Ces échanges H/D s'opèrent au cours de la cristallisation de l'échantillon, avant sa sublimation. Notre étude cinétique indique de plus que les barrières d'activation pour ces deux processus sont relativement élevées, ce qui les rendent inefficaces à basse température. La constante de vitesse de l'échange dans le domaine de température 120-140 K est comparée à des calculs semi-classiques basés sur un traitement *ab initio*. Ces calculs suggèrent qu'aux températures typiques des nuages interstellaires, ces deux processus seraient en effet gelés. Enfin nous suggérons que ce mécanisme d'échange hydrogène-deutérium pourrait avoir lieu à la surface ou dans les manteaux des grains cosmiques et pourrait être responsable de la deutération sélective du méthanol dans les protoétoiles de faible masse (Parise *et al.*, 2006).
- Deuxièmement nous montrons, par le biais d'observation millimétrique de la molécule de méthanol, que la deutération sélective du méthanol est directement liée à la masse de la protoétoile.

5.1.1 Les échanges H/D

Nous avons démontré expérimentalement, via le système de codéposition décrit au Chapitre 2, qu'il se produit des échanges H/D à basse température dans des mélanges intimes de glace $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$ et $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{ND}_2$. La substitution isotopique s'accomplit à travers vraisemblablement les liaisons hydrogènes de la glace à partir de 110 K entre les groupements amines de CD_3ND_2 et l'eau, et à partir de 120 K entre les groupements hydroxyles de CD_3OD et l'eau. Divers mécanismes sont probablement impliqués dans ces échanges H/D. Il pourrait s'agir de réactions acido-basiques bien qu'elles soient peu probables dans le cas du mélange $\text{H}_2\text{O}:\text{CD}_3\text{OD}$. Un mécanisme plus généraliste, centré autour de la formation de complexes moléculaires dans la glace, pourrait être au centre de ces échanges, le transfert protonique procédant ensuite par effet tunnel à travers les liaisons hydrogènes. D'une manière générale, la physique autour de ce processus n'est pas encore comprise même si, sans conteste, ce processus est lié à la mobilité du proton dans la glace et à la liaison hydrogène. Une corrélation entre échange isotopique et cristallisation est par ailleurs montrée, les échanges H/D prenant part pendant ou au moment de la transition amorphe cristalline. Les barrières d'activation déduites de notre étude expérimentale sont en effet voisines aux barres d'erreurs près pour ces deux processus : **$\sim 6745 \pm 394$ K pour les échanges H/D versus 8100 ± 750 K pour la cristallisation.** Elles demeurent, de plus, relativement élevées, témoignant de l'inefficacité de ces processus à basse température. L'extrapolation à des températures plus faibles d'une part, et l'étude de la réaction d'échange par effet tunnel à partir de calculs quantiques en collaboration avec Phillip Peters (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de Lille), suggèrent clairement et effectivement que ces processus sont gelés à très basse température.

Dans les conditions interstellaires, ces échanges se produiraient dans les manteaux de glace des grains cosmiques, avant leur évaporation, au cours de la cristallisation. Certains groupes fonctionnels, dont la fonction hydroxyle de CH_3OD ou la fonction amine de CH_3NHD , subiraient une substitution D-H lorsque ces grains sont chauffés dans l'environnement protostellaire. In fine, lorsque les molécules s'évaporaient et retrouveraient la phase gazeuse, elle présenteraient moins de deutérium sur les groupes fonctionnels altérés par l'échange. Observationnellement parlant, ce mécanisme s'accorde avec les abondances relatives des isotopologues deutérés du méthanol dans les protoétoiles de faible masse (e.g. [Parise *et al.*, 2004, 2006](#)). En outre, ces échanges pourraient même se produire, sur des échelles de temps cependant beaucoup plus longues, au cours de la lente et partielle réorganisation structurale de la glace amorphe. Ils pourraient également être stimulés par des sources capables de générer de la mobilité protonique : photolyse ([Weber *et al.*, 2009](#)), radiolyse ([Wooldridge & Devlin, 1988](#)) ou même la présence de dopants (NH_3 , HCl par exemple ([Johari, 2002](#))). D'autres processus comme la ségrégation ([Ehrenfreund *et al.*, 1998](#)), au contraire, pourraient limiter les substitutions H/D en phase solide. Aux températures typiques des nuages interstellaires (10 - 20 K) et compte tenue des temps dynamiques d'évolution de ces nuages, ce processus serait en revanche gelé.

5.1.2 Deutération selective du méthanol en fonction de la masse des protoétoiles

Premièrement, nos récentes observations confirment les conclusions de *Jacq et al. (1993)* suggérant que le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ est significativement plus bas dans les étoiles massives que dans les protoétoiles de faible masse. Deuxièmement elles sous-entendent que des processus similaires de deutération du méthanol sont à l'œuvre dans les protoétoiles de faible masse et de masse intermédiaire. Les rapports $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ mesurés dans ces sources sont très proches. Enfin les rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ déduits des observations en phase gaz ne sont pas compatibles avec les modèles actuels de deutération du méthanol dans les grains selon les processus décrits par (*Tielens, 1983*) (additions d'atomes H et D sur un solide de CO).

Récemment, des mécanismes en phase gaz (*Osamura et al. , 2004*) ou sur/dans les grains cosmiques (*Nagaoka et al. , 2005*) couplés à des modèles quantiques *Goumans (2011)* ont été proposés et sont capables d'expliquer les valeurs du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ mesurés en direction des protoétoiles de faible masse et de masse intermédiaire. En outre, les résultats présentés au § 5.1.1 proposant un mécanisme d'échange H/D en phase solide demeurent également en accord avec les observations autour de ces types de sources. A contrario la deutération du méthanol dans les étoiles massives pour lesquelles $[\text{CH}_3\text{OD}] \sim [\text{CH}_2\text{DOH}]$ ou $[\text{CH}_3\text{OD}] > [\text{CH}_2\text{DOH}]$ n'est pas comprise. Ce faible rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ pourrait être lié aux caractéristiques singulières de ces protoétoiles (temps de formation, température, distance par rapport au soleil, faible enrichissement en deutérium en comparaison aux étoiles de faible masse (*Parise, 2004; Ceccarelli et al. , 2007*),...). Pour autant, aucun mécanisme ou modèle actuel n'est capable de contraindre le rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ aux valeurs mesurées dans les protoétoiles massives.

5.2 Perspectives

Cette thèse est un travail novateur couplant expériences et observations. Elle s'inscrit dans un projet à plus long terme visant à mener de front expériences, observations et modélisations. L'inclusion très récente d'un modèle quantique en collaboration avec Phillip Peters montre une des formidables perspectives offertes par cette thèse.

Nous détaillons alors dans cette partie, quelques unes de ces perspectives à court terme et à plus long terme.

5.2.1 Perspectives expérimentales

Tout d'abord, notre étude cinétique demande d'être complétée par d'autres mesures expérimentales (autrement dit le mélange $\text{CD}_3\text{OD}:\text{H}_2\text{O}$ doit être étudié à d'autres températures) afin d'améliorer la précision de nos résultats.

De plus l'étude expérimentale des échanges a porté jusque là sur des molécules deutérées diluées à faible concentration dans une glace d'eau. Nous savons cependant, pour le méthanol, que le rapport $[\text{CH}_3\text{OH}]/[\text{H}_2\text{O}]$ peut être très élevé dans les glaces des grains de poussière de quelques sources protostellaires (>20%) (e.g.

Dartois *et al.*, 1999; Pontoppidan *et al.*, 2003; Bottinelli *et al.*, 2010). Il serait alors intéressant d'observer le comportement des échanges isotopiques en présence de concentration en méthanol deutéré plus élevée. Il s'agirait de conduire des expériences qualitatives, à l'aide du dispositif cyogénique de codéposition décrit au Chapitre 2, en variant la concentration en CD₃OD dans le mélange. Comme discuté ci-dessus, des effets de ségrégation sont attendus, qui devraient limiter le mécanisme d'échange.

De plus, il pourrait être étudié d'autres molécules (ammoniac (NH₃), formamide (HCONH₂),...), portant des groupes fonctionnels voire des liaisons doubles ou triples (acétylène (C₂H₂),...), sujets ou potentiellement sujets au même mécanisme d'échange isotopique en phase condensée. Ces nouvelles études permettront d'étendre ce processus à une variété d'espèces d'intérêt astrophysique ou pouvant révéler un intérêt astrophysique. Pour chaque molécule capable d'échanger son deutérium, des études cinétiques similaires à ce qui a été mené au cours de cette thèse, pourront par ailleurs être réalisées.

D'autre part des études concernant les effets de la photolyse sur la cinétique de ces échanges devraient être conduites. Une lampe UV est potentiellement adaptable au système de codéposition dont dispose l'IPAG et pourrait permettre de réaliser une telle étude. Outre accélérer les échanges en phase cristalline, le rayonnement UV pourrait également assurer le développement de ces substitutions H/D en phase amorphe, à des températures de fait beaucoup plus basses. Cela impliquerait que dans les conditions interstellaires, ces échanges pourraient s'opérer dans les manteaux de glace des grains cosmiques pendant des phases un peu plus froides de formation stellaire.

Il pourrait aussi être couplé à la spectroscopie infrarouge d'autres techniques telle que l'EXAFS, la spectrométrie de masse,... pour un suivi quantifié plus précis du transfert H/D ou pour simplement étudier l'évolution de mélanges de glace au cours du temps et du chauffage (en particulier, la transition amorphe-cristalline). Nous savons désormais que les processus d'échange et de cristallisation sont fortement liés mais nous ne connaissons pas dans quelle mesure l'intégralité de l'échange pourrait être convertie au sein d'une phase amorphe de glace. Le système cryogénique de codéposition est malgré tout difficilement transportable et son adaptation à un dispositif d'analyse autre qu'actuel n'est pas évidente.

5.2.2 Perspectives observationnelles

Tout d'abord, nos nouvelles mesures du rapport $\frac{[\text{CH}_2\text{DOH}]}{[\text{CH}_3\text{OD}]}$ doivent être complétées par d'autres observations dans des sources du même type (massives et de masse intermédiaire). Cela permettrait d'améliorer la statistique de détection de ces molécules multiplement deutérées et de leur niveau de deutération, dans ces environnements. Nous rappelons, qu'exceptée la mesure de ce rapport dans Orion (Jacq *et al.*, 1993), il existe à ce jour que des limites supérieures de ce rapport extraites des observations en direction d'étoiles massives.

De plus, nous ne connaissons pas à l'heure actuelle, les mécanismes de deutération à l'oeuvre dans les étoiles massives. Une révision complète de la deutération et des mécanismes impliqués dans ces environnements stellaires semble inévitable. La recherche d'autres espèces deutérées susceptibles de présenter la même sélectivité de deutération que le méthanol ou une variabilité importante du rapport d'abondance de ses isotopologues deutérés en fonction de la masse de la source, paraît également indispensable.

D'une part, les rapports d'abondance des isotopologues deutérés de ces espèces, s'ils sont mesurés, fourniraient des données cruciales pour contraindre les processus de formation et de deutération des molécules en fonction du type de source.

D'autre part si de telles molécules venaient à être découvertes, les mécanismes d'échange H/D sur les grains pourraient être encore d'avantage mis à l'honneur. Ces observations pourraient en effet être moteur d'études expérimentales sur les échanges H/D, et inversement comme évoqué au § 5.2.1.

Dans ce cadre là, la méthylamine, sujette au mécanisme d'échange H/D (cf Chapitre 3), constitue un candidat intéressant. Les isotopologues deutérés de cette molécule n'ont par ailleurs jamais été détectés [MacLeod *et al.* \(1979\)](#). Certes les fréquences dans le millimétrique ne sont pas connues à ce jour, ce qui empêche son observation avec le radiotélescope de 30m de l'IRAM. A court terme, les fréquences dans le millimétrique devraient être déterminées par nos collaborateurs (Margules Laurent (PhLAM - FR); Motiyenko Roman (PhLAM - FR), permettant leur recherche astronomique.

In fine, un proposal dans le but de détecter la formamide dans Iras16293, espèce potentiellement sujette aux échanges H/D dans la glace, a été classé B (cf Chapitre 4). Nous pouvons donc fortement espérer disposer du temps d'observation demandé. Si la formamide venait alors à être détectée, sa détection entraînerait, d'une part, la soumission d'un second proposal visant à détecter ses isotopologues deutérés, et d'autre part, des études expérimentales sur les substitutions isotopiques.

5.2.3 Perspectives théoriques

Nous avons vu précédemment que notre étude cinétique des échanges isotopiques en phase solide, n'est envisageable que sur une gamme étroite de température. Les mécanismes impliqués dans les échanges en phase condensée sont par ailleurs très mal compris. Si nous voulons pouvoir fournir des grandeurs cinétiques caractéristiques du processus aux modèles astrophysiques gaz-grain actuels (e.g. [Garrod & Herbst, 2006](#); [Chang *et al.*, 2007](#); [Aikawa *et al.*, 2008](#); [Taquet *et al.*, 2011](#)), nous devons définitivement faire appel à des théoriciens. Notre collaboration avec l'équipe de Lille (Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de Lille) a en particulier permis de déterminer une limite supérieure de la constante de vitesse de ce processus à très basse température (entre 0 et 120 K), là où les expériences échouaient. Nous espérons être dans un futur plus ou moins proche en mesure d'inclure les échanges H/D dans des modèles de chimie gaz-grain. Dans ce cadre là, une collaboration au sein de l'IPAG débutera très prochainement avec notamment le modélisateur Vianney Taquet, qui développe actuellement un modèle de ce type.

En conclusion, il est définitivement indispensable de mener de nouvelles observa-

tions, expériences et études théoriques, pour améliorer notre compréhension de la chimie du deutérium dans les différents types de source protostellaire.

AnnexeA

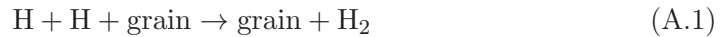
A.1 Le code de chimie *Astrochem*

Pour l'étude des abondances des espèces en phase gaz, nous utilisons un code de chimie, *Astrochem*, développé par Sebastien Maret de l'Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble (IPAG). Ce code permet d'étudier la chimie dans les nuages denses. Il calcule en effet, les abondances d'espèces chimiques en phase gaz et en fonction du temps, dans un nuage froid moléculaire isotherme, isodense, et protégé du champ de radiation interstellaire. Une source plus réaliste serait certes modélisée par un gradient de température et de densité.

Le code *Astrochem* se base sur un modèle construit pour TMC-1 (Taurus molecular cloud) à 10 K ou 100 K avec une densité de 10^4 cm^{-3} avec des conditions initiales et physiques à peu près équivalentes. Par ailleurs, A_v l'extinction visuelle en magnitude dont la valeur est fixée à 20 mag, est typiquement celle des nuages denses protégés du champ de radiation interstellaire par les poussières. La température du gaz (T_{gaz}) est présumée égale à la température des grains (T_{grain}). Nous utilisons un taux d'ionisation de l'hydrogène moléculaire par rayonnement cosmiques, ζ , de $1.3 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$. In fine les abondances atomiques initiales sont extraites de Wakelam *et al.* (2006). Le réseau de réactions chimiques est celui de Herbst & Osamura (2008). Les équations cinétiques différentielles sont résolues via le solveur ODE (stiff ordinary differential equation). Les constantes de réaction dépendent du type de réaction et sont données sous forme de lois empiriques.

A.2 La formation de H_2

Historiquement, (McCrea & McNally, 1960) sont les premiers à considéré le grain comme un catalyseur de la formation de H_2 :



Par la suite, Gould & Salpeter (1963) reprennent ces travaux et étudient plus précisément la formation et la dissociation de cette molécule dans les régions HI, en incluant évidemment les grains de poussières pour ces deux réactions.

Dans les années 1970, dans l'élan des travaux sur la formation d' H_2 , Hollenbach & Salpeter (1970) et Hollenbach & Salpeter (1971) prennent en compte les grains de poussière comme une surface imparfaite aux multiples irrégularités. Ils sont par ailleurs les pionniers dans le développement d'un modèle capable de déterminer la mobilité de H et l'efficacité de recombinaison de deux atomes d'hydrogène sur la surface des grains. Leur principale conclusion est qu'une forte proportion de l'hydrogène moléculaire est formée en utilisant les grains comme catalyseurs. In fine, en 1978 avec les travaux de (Goodman, 1978) germe l'idée que la molécule H_2 se forme

lorsque les atomes d'hydrogènes, initialement physisorbés sur la surface de grains, migrent de site en site.

Le formalisme suivant est utilisé dans le code de chimie *Astrochem* :

les H provenant de la phase gaz sont supposés se coller sur les grains avec une vitesse moyenne $\langle v(H) \rangle$. La probabilité de collage est de 100%. De plus la température du gaz (T_{gaz}) est présumée égale à la température du grain (T_{grain}). A la surface des grains, ils réagissent selon la réaction :



La loi cinétique s'écrit alors :

$$\frac{dn(H_2)}{dt} = \frac{1}{2} \times k' \times n(H) \times n_{gr} \quad (\text{A.3})$$

avec $n(H)$ et n_{gr} le nombre respectif par cm^3 d'atomes H et de grains. Nous définissons la constante k :

$$k = \frac{1}{2} \times k' \quad (\text{A.4})$$

k représente la constante de vitesse à un coefficient $\frac{1}{2}$ près de la réaction décrite par l'équation A.2. Il se définit par :

$$k = f_H \times \langle v(H) \rangle \times S_{gr} \quad (\text{A.5})$$

avec f_H le coefficient d'efficacité de la réaction entre deux H, S_{gr} la section efficace moyenne des grains.

On définit alors n_H de la manière suivante :

$$n_H = n(H) + 2 * n(H_2) \quad (\text{A.6})$$

Il représente le nombre total d'atomes d'hydrogène par cm^3 à la fois sous forme atomique et sous forme moléculaire.

En posant,

$$R_H = \frac{n_{gr}}{n_H} \times k \quad (\text{A.7})$$

on obtient alors :

$$\frac{dn(H_2)}{dt} = R_H \times n(H) \times n_H \quad (\text{A.8})$$

A partir de l'équation A.3, nous définissons alors une constante K_H de la manière suivante :

$$K_H = R_H \times n_H \quad (\text{A.9})$$

ce qui conduit à :

$$\frac{d(n(H_2))}{dt} = K_H \times n(H) \quad (\text{A.10})$$

Comme $n(H) = n_H - 2n(H_2)$, nous obtenons une équation différentielle de la forme :

$$\frac{d(X)}{dt} + \frac{X}{\tau} = \frac{E}{\tau} \quad (\text{A.11})$$

avec $\tau = \frac{1}{2K_H}$ et $E = \frac{n_H}{2}$

En conséquence, nous pouvons écrire $n(\text{H}_2)$ comme s'en suit :

$$n(\text{H}_2) = \frac{n_H}{2} \times (1 - \exp(-2K_H t)) \quad (\text{A.12})$$

L'équation A.12 représente l'expression analytique de l'abondance attendue en fonction du temps pour la molécule H₂.

Nous devons dès lors déterminer la constante R_H . Elle permettra de déterminer la constante K . Gould & Salpeter (1963) utilisaient pour leur modèle un n_H de 10 cm^{-3} (nous gardons cette valeur pour calculer le rapport $\frac{n_{gr}}{n_H}$ qui ne dépend pas de la valeur de n_H (cf Equation. A.13). Nous prendrons pour les calculs finaux un n_H de 10^4 cm^{-3} , en meilleur accord avec les observations récentes) et une masse volumique d'un grain de 1.1 g.cm^{-3} . De là, on pose le système d'équation suivant :

$$\rho_{gr} = \frac{\rho_H}{100} = n_{gr} \times m_{gr} \quad (\text{A.13})$$

$$\rho_H = n_H \times m_H \quad (\text{A.14})$$

Le rapport de la densité d'hydrogène gazeux sur la densité de poussière est effectivement admis à environ 100 (Eq. A.13). Sa valeur s'appuie sur des observations du milieu interstellaire en considérant de longues lignes de visée traversant un certain nombre de nuages interstellaires (Knapp & Kerr, 1974). Nous connaissons $m_H = 1.67 \times 10^{-24} \text{ g}$ donc $\rho_H = 1.67 \times 10^{-23} \text{ g.cm}^{-3}$. Nous en déduisons alors $\rho_{gr} = 1.67 \times 10^{-25} \text{ g.cm}^{-3}$, approximée à $10^{-25} \text{ g.cm}^{-3}$ par Gould & Salpeter (1963). Nous posons alors :

$$\frac{m_{gr}}{V} = 1.1 \quad (\text{A.15})$$

avec V le volume d'un grain assimilé à une sphère de rayon r_{gr} :

$$V = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{gr}^3 \quad (\text{A.16})$$

En prenant un rayon de grain de $0.1 \text{ } \mu\text{m}$, nous obtenons $V = 4.18 \times 10^{-15} \text{ cm}^3$ soit $m_{gr} = 4.6 \times 10^{-15} \text{ g}$.

Nous déduisons alors que $n_{gr} = 3.63 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-3}$ et que le rapport $\frac{n_{gr}}{n_H}$ est égal à 3.63×10^{-12} . Nous retrouvons ici l'ordre de grandeur des valeurs du rapport admis dans les modèles (1.33×10^{-12} pour le modèle de Garrod *et al.* (2006)).

Nous avons de plus S_{gr} égal à $3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2$. Nous définissons :

$$\langle v(H) \rangle = \sqrt{\frac{8 \times k_b \times T}{\pi \times m_H}} \quad (\text{A.17})$$

ce qui donne $\langle v(H) \rangle \approx 459 \text{ m.s}^{-1}$ et donc $k_H = f_H \times 1.44 \times 10^{-5} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

Nous obtenons alors $R_H = f_H \times 1.91 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$. Pour $f_H = 0.5$, R_H est

environ égal à $10^{-17} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$, comme suggéré dans [Garrod et al. \(2006\)](#). Cette valeur est cohérente avec les observations puisque Jura (1975) estimait à partir de l'étude du spectre d'absorption de H_2 une valeur indépendante de la température pour R_H , de $3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$.

En prenant la valeur de R_H de [Jura \(1975\)](#) et un n_H de 10^4 cm^{-3} dans notre modèle, la constante K (Eq. A.9) est égale à $9.5 \times 10^{-6} \text{ an}^{-1}$.

A.3 Abondance du méthanol par *astrochem*

A.3.1 En phase gaz

Nous avons donc déterminé les abondances du méthanol pour un nuage moléculaire à 10 K ou 100 K (Fig. A.1). Nous parvenons au maximum à des abondances en fonction de n_H de l'ordre de 10^{-13} , bien inférieures aux abondances observées autour de 10^{-9} .

A.3.2 Sur le grain

Nous supposons un réservoir infini de H sur le grain. CO se colle sur le grain avec une probabilité de 1 et une vitesse moyenne $\langle v(\text{CO}) \rangle$. A la surface du grain, la réaction entre les hydrogènes et CO se produit avec une efficacité f_{CO} . Le formalisme qui est alors décrit ci-dessous pour modéliser la formation du méthanol sur le grain est identique à celui utilisé pour la molécule H_2 :



La loi de vitesse s'écrit alors :

$$\frac{dn(\text{CH}_3\text{OH})}{dt} = k_{CO} \times n(\text{CO}) \times n_{gr} \quad (\text{A.19})$$

avec $n(\text{CO})$ le nombre par cm^{-3} de molécule diatomique CO. k_{CO} représente la constante de vitesse de la réaction décrite par l'équation A.18 qui se définit par :

$$k_{CO} = f_{CO} \times \langle v(\text{CO}) \rangle \times S_{gr} \quad (\text{A.20})$$

En posant,

$$R_{CO} = \frac{n_{gr}}{n_H} \times k_{CO} \quad (\text{A.21})$$

nous obtenons alors :

$$\frac{dn(\text{CH}_3\text{OH})}{dt} = R_{CO} \times n(\text{CO}) \times n_H \quad (\text{A.22})$$

En supposant une masse m_{CO} de $4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}$, un rapport $\frac{n_{gr}}{n(\text{H})}$ égal à 1.33×10^{-12} ([Garrod et al. , 2006](#)), nous pouvons déterminer R_{CO} en fonction de f_{CO} à partir des équations A.17, A.20 et A.21 :

$$R_{CO} = f_{CO} \times 3.63 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$$

Nous incluons alors dans le réseau chimique la formation du méthanol sur les grains

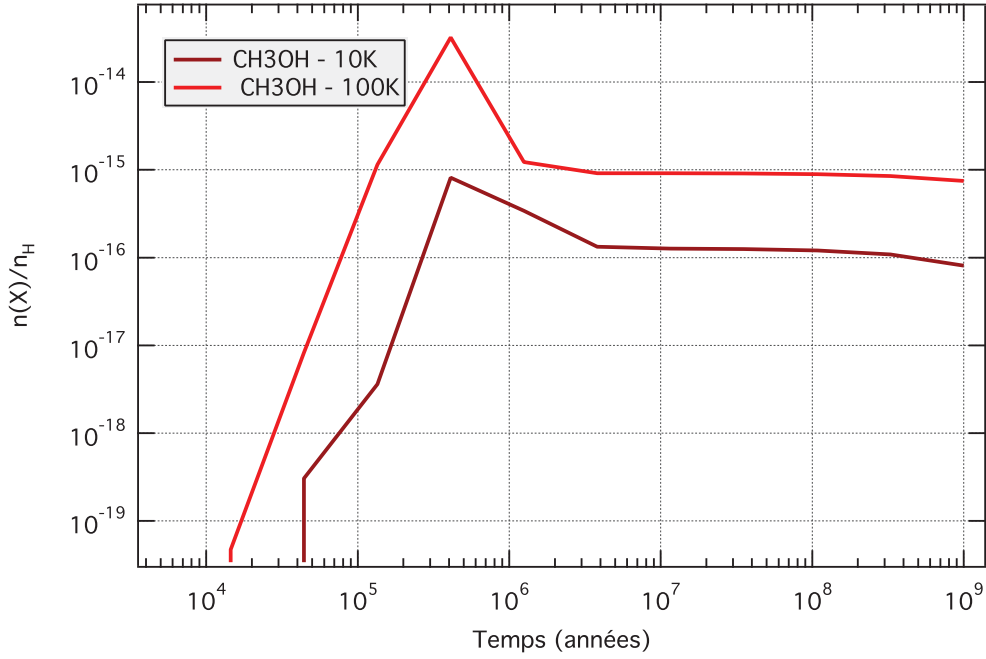


FIGURE A.1 – Abondance du méthanol en fonction de n_H ($n_H = n(H) + 2n(H_2)$ fixé ici à 10^4 cm^{-3}) pour un nuage moléculaire à 10 K et 100 K. Les abondances calculées sont de plusieurs ordres de grandeur en deçà des abondances réelles observées pour le méthanol ($\geq 10^{-9}$).

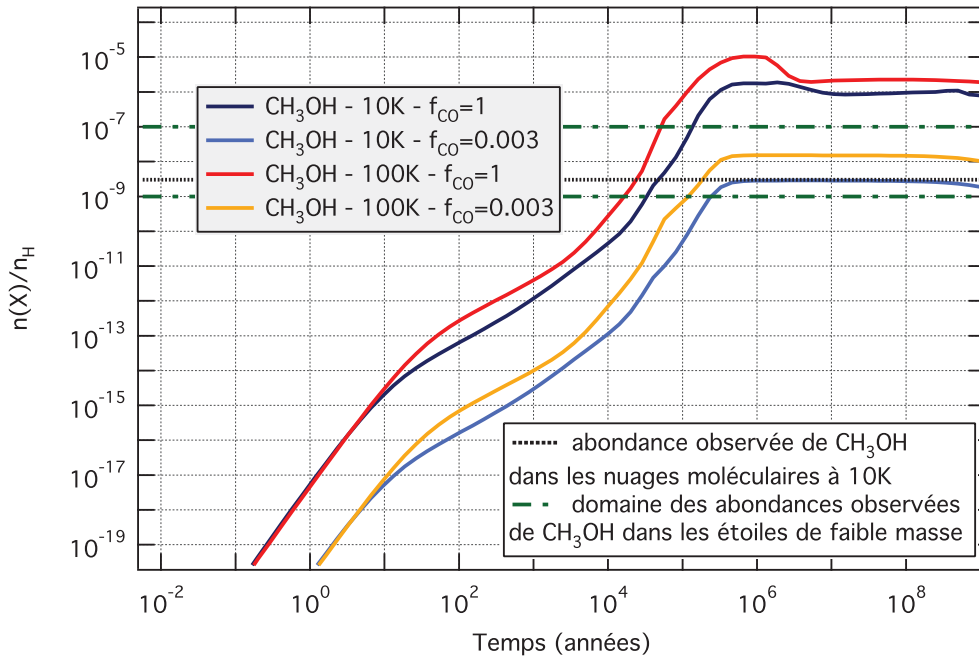


FIGURE A.2 – Abondance du méthanol en fonction de n_H ($n_H = n(H) + 2n(H_2)$ fixé ici à 10^4 cm^{-3}) pour un nuage moléculaire à 10 K et 100 K. Nous avons inclus la formation du méthanol sur le grain à partir des précédents travaux de Garrod *et al.* (2006). Le facteur f_{CO} représente un facteur d'efficacité pour la réaction entre les hydrogènes et CO. Lorsque ce facteur vaut 0.003, nous parvenons à reproduire les abondances observées en méthanol dans les nuages moléculaires à 10 et 100 K.

en y injectant la valeur de R_{CO} . Nous déterminons par la suite les abondances du méthanol pour un nuage moléculaire à 10 ou 100 K (Fig. A.2). Nous parvenons à reproduire, comme discuté dans Garrod *et al.* (2006), les abondances observées, lorsque l'efficacité d'hydrogénation de CO est fixée à 0.003, pour un nuage moléculaire à 10 et 100 K.

Avec une simple inclusion des grains dans un modèle de chimie pure phase gaz, et l'utilisation d'un paramètre libre : l'efficacité de réaction entre CO et H (f_{CO}), nous parvenons à reproduire les abondances réelles observées, là où les modèles de chimie pure phase gaz échouaient.

AnnexeB

B.1 Deutération du MIS au Comètes

TABLE B.1 – $X()$ représente le rapport d’abondance de l’espèce deutérée () sur l’espèce mère déduit des observations en direction de plusieurs sources. Les sources indiquées en bleu caractérisent les protoétoiles de faible masse. ^a (Référence : [van Dishoeck *et al.*, 1995](#); [Gensheimer *et al.*, 1996](#); [Roueff & Gerin, 2003](#); [Parise *et al.*, 2004, 2006](#); [Roberts & Millar, 2007](#); [Jørgensen & van Dishoeck, 2010](#); [Bacmann *et al.*, 2010](#); [Liu *et al.*, 2011](#); [Coutens *et al.*, 2011](#)).

$X()$	IRAS4A ^a	IRAS4B ^a	IRAS2 ^a	L1448N ^a	L1448mm ^a	L1157mm ^a	L1527 ^a	IRAS16293-2422 ^a
X(HDCO)	0.2	0.13	0.17	0.094	0.29	0.16	1.7	0.15
X(D ₂ CO)	0.12	0.046	0.052	0.077	0.24	≤0.08	0.44	0.05
X(CH ₂ DOH)	0.65	0.43	0.62	≤1.8	≤7.1	≤5.4	-	0.37
X(CH ₃ OD)	0.047	0.016	≤0.08	≤0.67	≤2.5	≤1.2	-	0.018
X(CHD ₂ OH)	0.17	0.13	≤0.25	≤8.3	≤3.9	≤5.1	-	0.074
X(CD ₃ OH)	-	-	-	-	-	-	-	0.014
X(NH ₂ D)	-	-	-	-	-	-	-	0.1
X(ND ₂ H)	-	-	-	-	-	-	-	-
X(HDO)	-	≤ 0.01	≤0.0006	-	-	-	-	0.002-0.03
X(HDS)	-	-	-	-	-	-	-	-
X(DCN)	-	-	-	-	-	-	-	-
X(CH ₃ D)	-	-	-	-	-	-	-	-
X(DCO ⁺)	-	-	-	-	-	-	-	0.01
X(ND)	-	-	-	-	-	-	-	0.3 - 1

TABLE B.2 – X() représente le rapport d’abondance de l’espèce deutéré () sur l’espèce mère déduit des observations en direction de plusieurs sources. Les sources indiquées en rouge représentent différentes comètes. Les sources indiquées en vert caractérisent des coeurs chauds massifs. La source présentée en jaune représente un nuage sombre. ^b (Référence : Turner, 1990; Charnley *et al.* , 1997). ^c (e.g Meier *et al.* , 1998b,a; Crovisier *et al.* , 2004; Kuan *et al.* , 2008; Charnley & Rodgers, 2009; Villanueva *et al.* , 2009; Hartogh *et al.* , 2011). ^d (Référence : Mauersberger *et al.* , 1988; Jacq *et al.* , 1993; Roueff *et al.* , 2000).

X()	L134N ^d	Orion KL ^b	^c Hale-BOPP	C/2001Q4 ^c	C/2002T7 ^c	8P/Tuttle ^c	103P/Hartley 2
X(HDCO)	-	0.15	<0.1	-	0.28	-	-
X(D ₂ CO)	-	0.003	-	-	-	-	-
X(CH ₂ DOH)	-	0.04	<0.01	-	-	-	-
X(CH ₃ OD)	-	0.01-0.06	0.01 - 0.06	<0.03	-	-	-
X(CHD ₂ OH)	-	-	≤0.0002	-	-	-	-
X(CD ₃ OH)	-	-	-	-	-	-	-
X(NH ₂ D)	0.1	0.03-0.06	≤0.1	-	-	-	-
X(ND ₂ H)	0.005	-	-	-	-	-	-
X(HDO)	-	>0.004	0.0003	-	-	0.0004	0.0001
X(HDS)	-	-	<0.2	-	-	-	-
X(DCN)	-	-	0.002	-	-	-	-
X(CH ₃ D)	-	-	-	≤0.06	-	-	-
X(DCO ⁺)	0.2	-	-	-	-	-	-

Annexe C : La glace d'eau et les échanges H/D

Sommaire

C.1 La liaison hydrogène et sa dynamique	174
C.1.1 La liaison hydrogène	174
C.1.2 Diffusion des protons	175
C.2 La physique et chimie de la glace	177
C.2.1 Solide cristallin et solide amorphe	177
C.2.2 Formation des états amorphes et vitreux et Transition Vitreuse	177
C.2.3 La glace d'eau	178
C.2.4 Mobilité moléculaire, protonique dans la glace	182
C.2.5 Réactions acido-basiques	185

Nous prenons ici la glace d'eau comme modèle pour définir quelques concepts de physique indispensables à la compréhension du comportement des glaces lors des échanges isotopiques. Mais les processus identifiés et analysés dans le cas de l'eau, demeureront des postulats pour les mélanges de glace étudiés au Chapitre 3. L'eau est une molécule présente à l'état solide dans différents milieux : terrestre, atmosphérique ou encore interstellaire. Dans ce dernier, l'eau demeure le composé le plus abondant des phases condensées, comme en témoignent certains spectres de protoétoiles. Sur ces spectres infrarouges, la détection de l'eau se traduit par une large bande centrée vers 3260 cm^{-1} qui correspond au mode vibrationnel d'étirement des groupements OH.

En outre la glace d'eau présente un important polymorphisme. Des études en laboratoire ont permis d'identifier de nombreuses formes cristallines (Lobban *et al.*, 1998) et trois amorphes dont la plupart sont obtenues à des hautes pressions ($1000\text{ GPa} \geq P \geq 0,1\text{ GPa}$) (Jenniskens & Blake, 1994; Lobban *et al.*, 1998). Dans les conditions interstellaires (basse pression 10^{-13} Pa) (e.g. Greenberg, 1984; Lequeux, 2002) seules deux formes cristallines peuvent exister, dénommées Ih (Ice hexagonal) et Ic (Ice cubic). Néanmoins dans les manteaux glacés des grains cosmiques, l'eau est essentiellement présente sous forme de glace amorphe. La glace de ces grains peut intervenir dans de nombreux processus physicochimiques du milieu interstellaire et elle est au centre d'échanges physico-chimiques. La formation de nouvelles espèces créées à la surface ou lors d'échange peut être d'une importance capitale pour expliquer l'existence de molécules dans l'univers.

C.1 La liaison hydrogène et sa dynamique

C.1.1 La liaison hydrogène

Il est important de s'attarder quelque peu sur la liaison hydrogène puisqu'elle est au cœur des mécanismes impliqués dans les transferts H/D en phase liquide et solide. La liaison hydrogène représente le partage d'un atome d'hydrogène entre deux atomes très électronégatifs (O, N, F) (Fig. C.1). La formation d'une liaison hydrogène requiert (Amir, 2003) :

- un groupe donneur de liaison hydrogène. Il est constitué d'un atome électronégatif et d'un hydrogène lié par une liaison covalente polarisée simple.
- un accepteur de liaison hydrogène. Il est représenté par un atome électronégatif avec fraction de charge négative et paire d'électron libre.

L'eau est le meilleur exemple d'un système impliquant des liaisons hydrogènes. L'énergie d'une liaison hydrogène dans l'eau est relativement faible, de l'ordre de 25 KJ.mol⁻¹ (soit environ 2100 cm⁻¹ ou encore 3000 K), mais suffisamment importante pour jouer un rôle fondamental en chimie et biologie (Taresté *et al.*, 2002).

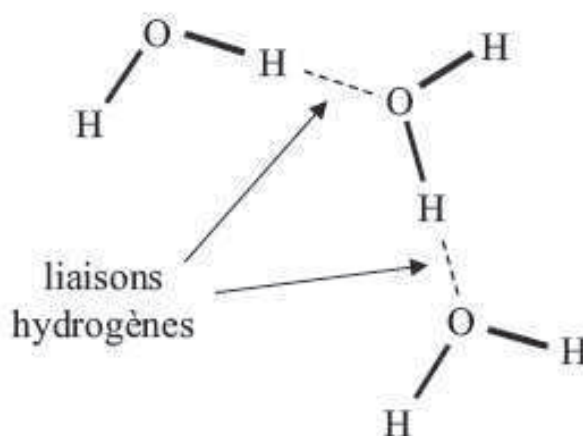


FIGURE C.1 – Exemple de deux liaisons hydrogènes entre des molécules d'eau.

Généralement la dynamique de la liaison hydrogène s'étudie via la liaison covalente X-H (X pouvant être un atome O,N,F), appelé parfois vibreur X-H. Les effets de la liaison hydrogène sur les fréquences du vibreur XH demeurent beaucoup plus riches en informations et interprétables que les changements de fréquences de la liaison hydrogène H...X elle-même (Amir, 2003). Ces effets peuvent être analysés en considérant l'énergie potentielle d'une liaison OH libre ou liée à une liaison hydrogène (Fig. C.2). Quand la liaison OH est impliquée dans une liaison hydrogène, la courbe d'énergie potentielle est plus large et un second minimum apparaît. Les deux minima mettent en évidence deux positions stables de l'hydrogène : la première lorsqu'il est impliqué dans une liaison covalente (minimum le plus bas), la seconde lorsqu'il est engagé dans une liaison hydrogène (minimum le plus élevé). Nous voyons avec la figure C.2 que les ponts d'hydrogène affaiblissent les liaisons

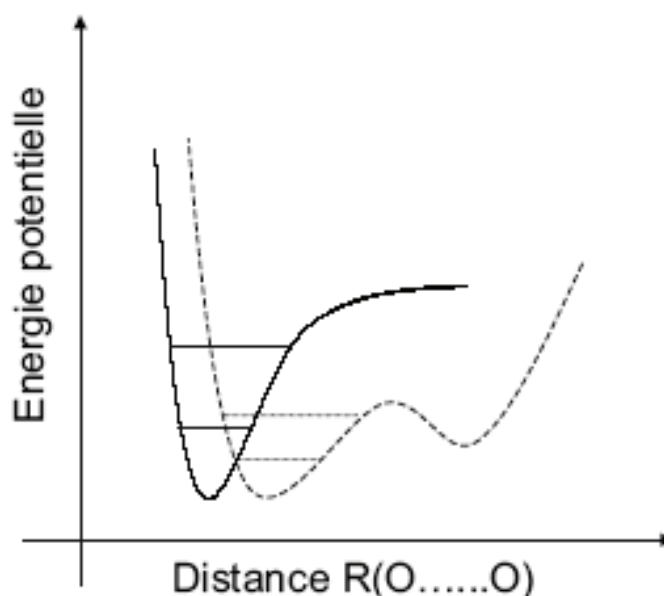


FIGURE C.2 – Energie potentielle pour une liaison libre OH (trait plein) et pour une liaison OH liée (trait pointillé) (Amir, 2003).

X-H ou X-D. La barrière de potentiel, assez faible, indique que la liaison hydrogène assure la migration de H le long de $\text{O} \cdots \text{O}$.

C.1.2 Diffusion des protons

Lorsqu'on parle de la mobilité de H^+ , ce n'est pas le proton qui migre mais le défaut de charge. Ce déplacement se fait en intervertissant une liaison hydrogène faible avec une liaison covalente forte et vice versa (Amir, 2003). En pratique, le transfert de charge induit une élancement de la liaison covalente (Cavillon, 2004). Ce processus fait par ailleurs l'objet de nombreuses recherches expérimentales et théoriques. Plusieurs arguments, comme le saut thermique, l'effet tunnel du proton causé par sa petite taille, les effets de solvatation (c'est-à-dire le fait de tenir compte de l'environnement et donc des liaisons hydrogènes), sont invoqués pour expliquer ce mécanisme de transfert de charge à travers le réseau de liaisons hydrogènes. Ce mécanisme joue par ailleurs un rôle prépondérant dans la physique de la glace.

Pour comprendre son mouvement, nous devons rappeler qu'une molécule d'eau peut réaliser jusqu'à quatre liaisons hydrogènes. La molécule H_2O est dit posséder un nombre de coordination égal à quatre. Dans la partie gauche de la figure C.3, la molécule d'eau entourée dispose de deux types de liaisons : deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogènes. Cette molécule peut alors recevoir un proton de la molécule voisine H_3O^+ détenant un nombre de coordination de trois, à condition cependant qu'elle réduise son nombre de coordination également à trois. Dans cette optique, la rotation d'une des molécules d'eau (1) provoquée par l'environnement

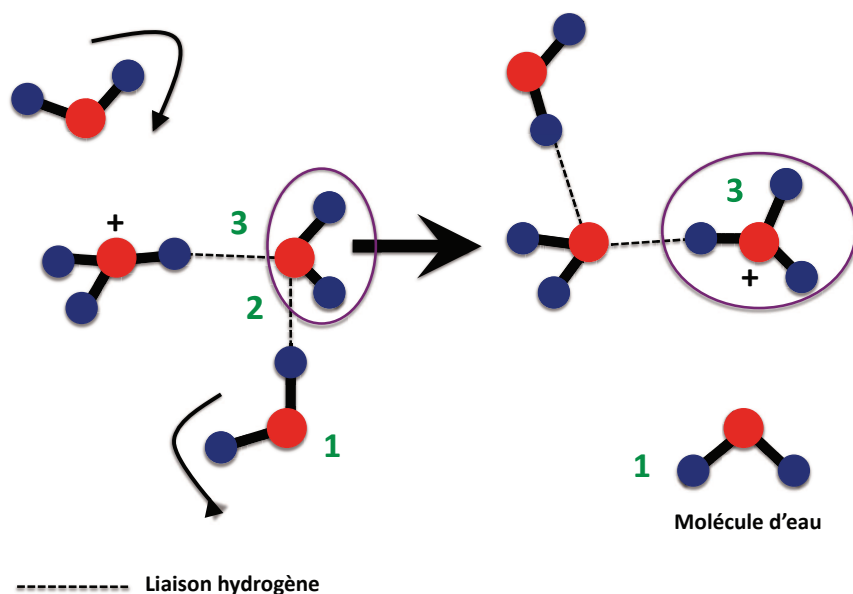


FIGURE C.3 – Passage d'un proton entre deux molécules d'eau (Maréchal, 2007).

induit simultanément une rupture de la liaison hydrogène (2). Cette rotation lui confère le nombre de coordination adéquate, le même que celui de H_3O^+ . L'excès de charge positive sur H_3O^+ provoque alors le déplacement du proton le long de la liaison hydrogène. La liaison hydrogène (3) va en conséquence évoluer vers une liaison covalente. Le transfert de proton s'accompagne donc ici d'un profond réarrangement du réseau de liaisons hydrogènes, puisque la molécule d'eau, possédant initialement une conformation tétraédrique à quatre liaisons, passe à une configuration plane à trois liaisons. Ce réarrangement concerne non seulement les molécules directement impliquées par le transfert, mais également la première couche de solvatation. Il nécessite de plus, comme évoqué précédemment, la rotation des molécules d'eau du réseau de liaisons hydrogènes. Ces rotations sont cependant gênées par les liaisons hydrogènes elles-mêmes. Le taux de diffusion du proton sera donc limité par cette étape de réorientation des molécules.

Le mouvement du proton le long d'un lien O-H—O ne requiert pas nécessairement de rotation des molécules d'eau ; il peut se produire par effet tunnel lorsque l'hydrogène traverse la barrière de potentiel qui le lie à deux oxygènes. Ce mouvement par effet tunnel peut se produire aussi bien à haute température qu'à basse température.

C.2 La physique et chimie de la glace

C.2.1 Solide cristallin et solide amorphe

Avant d'aborder à proprement parler la physique et la chimie de la glace d'eau, des concepts généraux doivent être définis. Tout d'abord un solide cristallin est composé d'un empilement ordonné de molécules (ou de parties de molécules), c'est-à-dire qu'un même motif est répété à l'identique selon un réseau régulier. La plus petite partie du réseau permettant de recomposer l'empilement est appelée la maille cristalline. A l'opposé, un solide amorphe est constitué de molécules (ou parties de molécules) ne respectant aucun ordre à moyenne et longue distance, ce qui les distingue des solides cristallins. Suivant la méthode de préparation, les solides amorphes sont régulièrement qualifiés d'amorphes ou de vitreux. Selon la préparation ils présentent en effet :

- une structure comparable à des fragments minuscules de solide non organisé (pour l'amorphe)
- et à celle des liquides, mais avec une viscosité bien plus élevée (comme le verre, d'où la dénomination de vitreux). Un produit vitreux est qualifié de solide car il se comporte comme tel, capable de supporter son propre poids sous l'effet de la gravité. Contrairement à l'état cristallin, les solides amorphes sont dans un état qui n'est pas stable car leurs propriétés thermodynamiques ne sont pas à l'équilibre. Pour cette raison, le solide amorphe va évoluer au cours du temps pour tendre vers l'organisation de l'état cristallin (*Schmitt et al.*, 1992).

Contrairement au solide cristallin, les molécules d'un solide amorphe ou vitreux sont agencées à grande échelle de manière désordonnées. En d'autres termes, ces solides ne présentent pas de répétition en trois dimensions d'un motif structuré, ce qui l'empêche de présenter des pics de diffraction caractéristiques de la maille cristalline lorsqu'il est bombardé par des rayons X. Il peut exister un certain ordre à très petite échelle de l'ordre de quelques Angströms (*Hancock & Zografi*, 1997). Certaines techniques mettant en jeu un rayonnement plus pénétrant (diffraction des neutrons, diffraction des électrons) peuvent laisser apparaître des pics caractéristiques d'un ordre à courte distance. La spectroscopie infrarouge permet de distinguer les structures cristallines des structures amorphes bien que la transition entre ces deux états ne soit pas toujours clairement identifiable (*Hagen*, 1982; *Schmitt et al.*, 1989).

C.2.2 Formation des états amorphes et vitreux et Transition Vitreuse

De nombreux procédés peuvent générer la formation des états solides amorphes ou vitreux. Ces états pour l'eau sont généralement obtenus par refroidissement. Le solide amorphe est généralement formé par dépôt de vapeur lente sur un substrat extrêmement froid (*Watanabe & Kouchi*, 2008). L'état vitreux est obtenu à l'inverse lorsque la solidification d'un état gazeux ou liquide se réalise si rapidement qu'elle ne donne pas lieu à une nucléation et à un grossissement de cristaux (e.g. *Velikov et al.*, 2001; *Johari*, 2005; *Angell*, 2008).

Il est généralement associé à cette phase une température appelée température de

transition vitreuse et notée T_g . Lorsqu'on réchauffe un solide amorphe ou cristallin à une certaine température, il peut en effet passer dans un état vitreux caractérisé par une modification rapide des propriétés physiques, mécaniques, électriques et thermiques du matériau (Rahman, 1995). Les propriétés physiques affectées peuvent être du type :

- rhéologiques (viscoélasticité,...),
- thermodynamiques (chaleur spécifique,...).

A contrario de la cristallisation, condensation ou fusion par exemple, la transition vitreuse est une pseudo-transition car elle se produit sans libération ou absorption de chaleur latente. Elle est de fait préférablement qualifiée d'état de transition plutôt que de transition de phase (J. & Schmidt, 2004). De plus, elle n'est pas réversible. In fine, elle est affectée par les conditions expérimentales telles que la vitesse de chauffage ou de refroidissement.

Pour l'eau, cette transition vitreuse est observée autour de 136 K, bien que cette température et cet état fassent l'objet de nombreuses controverses (e.g. Velikov *et al.*, 2001; Angell, 2004; Yue & Angell, 2004; Johari, 2005; Souda, 2005; Capaccioli & Ngai, 2011).

C.2.3 La glace d'eau

En 1933, Bernal & Fowler (1933) notent des similitudes dans les spectres Raman des trois phases de l'eau (vapeur, liquide et solide). Ils en concluent que la structure des molécules d'eau doit être similaire dans ces trois phases. Ils construisent alors un réseau de glace vérifiant plusieurs règles qui sont appelées aujourd'hui "les règles de la glace". Ces règles peuvent être résumées en deux points :

- il n'existe que 2 atomes d'hydrogène adjacents à chaque atome d'oxygène
- il n'existe qu'un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène.

A. La coordination tétraédrique

La glace d'eau est un solide constitué de molécules d'eau. Ces molécules, composées de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, présentent une géométrie non linéaire et un moment dipolaire qui leur permettent de créer, en phase condensée, des liaisons hydrogènes. Chaque atome d'oxygène est relié via deux liaisons covalentes et deux liaisons hydrogènes à quatre atomes d'hydrogène différents. Chaque molécule est de fait entourée de quatre autres molécules d'eau disposées aux sommets d'un tétraèdre régulier (Taillandier, 2006). On parle généralement de coordination tétraédrique.

La glace cristalline est simplement formée d'un empilement régulier de ces tétraèdres. Les paramètres de maille de ces tétraèdres sont les longueurs des cotes : $a = b = 4,50 \text{ \AA}$, $c = 7,34 \text{ \AA}$ et la valeur de l'angle entre les atomes d'oxygènes vaut 120° (Taillandier, 2006). Cette maille élémentaire peut être reliée à différente structure. La structure hexagonale (Fig. C.4) apparaît sous la forme d'un empilement de couches de molécules d'eau perpendiculairement à l'axe c . Il existe également d'autres structures telles que la structure cubique (Fig. C.4).

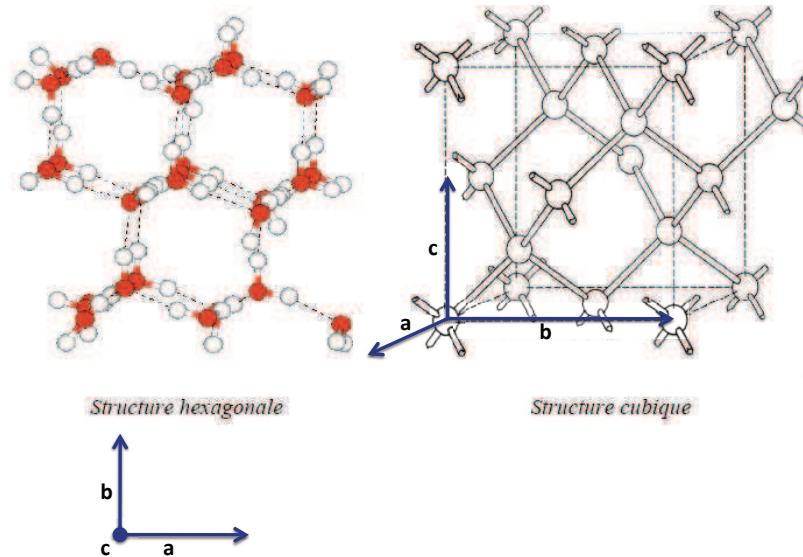


FIGURE C.4 – Représentation de la structure des phases hexagonales et cubiques de la glace d'eau.

B. Le polymorphisme

La glace d'eau présente un important polymorphisme. Il a été observé une variété importante de formes cristallines dont certaines sont présentées sur la figure C.5 (Eisenberg, 1997) et des formes amorphes ne se distinguant que par leur densité. Aux basses pressions, seules les formes amorphes, Ic et Ih de la glace pourront exister. Aux basses températures et basses pressions, conditions physiques extrêmes des nuages moléculaires (à l'origine de la formation des étoiles), les glaces d'eau amorphes et cubique seront les seules phases condensées d'eau détectables.

C. Glaces et condition de dépôt

En refroidissant de l'eau liquide en dessous de son point de fusion, il se forme généralement une structure cristalline hexagonale. De même, si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide et selon les méthodes de préparations et températures de dépôts, différents types de solide amorphe peuvent être obtenus.

Jenniskens et Blake ont en particulier étudié par diffraction électronique la structure d'un échantillon de glace amorphe, déposé à 15 K et réchauffé jusqu'à sa sublimation (aux alentours de 200 K). Ils ont en particulier noté qu'il existait, selon la température, différentes phases de glace amorphe (Jenniskens & Blake, 1994; Jenniskens *et al.*, 1997). L'étude complète a révélé trois formes amorphes et deux formes cris-

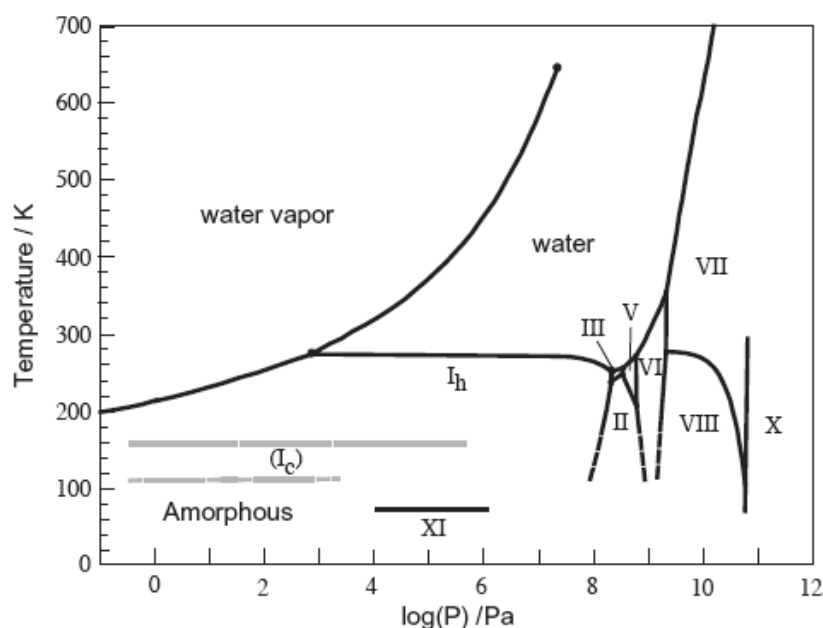


FIGURE C.5 – Diagramme de phase de l'eau extrait de Watanabe & Kouchi (2008).

tallines. De 15 K à environ 40 K, la glace obtenue est dite amorphe haute densité et est notée Iah. En réalité cette forme d'eau amorphe n'existe pas en l'absence de radiations ionisantes (Laffon & Parent, 2006) et dans ce cas sans l'impact du faisceau d'électrons. La glace Iah est donc simplement une transformation d'une phase amorphe normale de plus basse densité, noté Ial, sous l'impact de radiations (électroniques, rayon X...). La densité d'une telle glace est de 1.1 g.cm^{-3} (Narten *et al.*, 1976). Elle contient généralement des liaisons hydrogènes libres et des pores (vide), qui disparaissent sous l'action d'un léger chauffage sous vide. Dans cette glace, en particulier, le nombre de molécules d'eau maintenu au distance de van der Waals ($\sim 3.3 \text{ \AA}$) a considérablement augmenté, lui conférant ainsi une plus grande densité. Dans l'univers, la glace Iah, pourtant métastable, serait la plus représentative, en raison de l'irradiation par les rayons cosmiques de glace cristalline ou amorphe de plus basse densité (Watanabe & Kouchi, 2008).

Cette glace Iah, lorsqu'on la chauffe, se transforme progressivement entre 40 et 70 K en glace amorphe basse densité, notée Ial (e.g. Narten *et al.*, 1976; Jenniskens *et al.*, 1995). Cette transition de phase est irréversible et correspond à une réorganisation du réseau; la glace Ial possède une densité de 0.94 g.cm^{-3} et est observée jusqu'à environ 100 K. Elle est généralement de structure poreuse, porosité qui disparaît progressivement sous l'action d'un chauffage. La résorption de la porosité est complètement achevée à 90 K (Stevenson *et al.*, 1999). Cette forme de glace amorphe est généralement obtenue par déposition lente de vapeur d'eau ($< 2 \text{ nm.s}^{-1}$), sur une surface froide ($< 120 \text{ K}$). Elle est communément appelée "Amorphous Solid Water" ou ASW (Watanabe & Kouchi, 2008). La glace ASW est par ailleurs formées via le système de codéposition décrit au Chapitre 2 lorsque nous procédons à des dépôts

inférieurs à 100 K (cf Chapitre 3).

La glace amorphe basse densité, notée Ial, est donc obtenue par dépôt de vapeur d'eau sur un substrat froid. A des températures plus élevées, le caractère cristallin est de plus en plus marqué. Des micro-cristallites émergent au sein de la glace amorphe, on parle alors de glace amorphe restreinte que l'on note Iar. Nous sommes alors en présence, entre 100 et 140 K, d'un mélange de glace amorphe restreinte et de glace cubique (Iar + Ic).

Vers 140 K, la glace cristallise définitivement dans sa forme cubique. Toutes ces transformations sont irréversibles.

Ces glaces amorphes ne doivent pas être confondues avec les glaces notées LDA et HDA (Low Density Amorphous, 0.94 g.cm^{-3}) et (High Density Amorphous, 1.17 g.cm^{-3} à 0.1 MPa). Ces dernières correspondent à des phases métastables (stables sur des périodes de quelques mois à 77 K et pression ambiante) obtenues à plus haute pression. Ces glaces amorphes se transforment également en glace cubique vers 150 K et 160 K.

D'autre part, selon les conditions de chauffage et pour des températures supérieures à 120 K, il peut se former une glace à la structure vitreuse. On parle d'une HGW ou Hyperquenched Glassy Water (e.g. Velikov *et al.*, 2001; Johari, 2005; Angell, 2008). Cette glace peut également être formée par projection rapide d'un jet de gouttelettes d'eau de taille micrométrique, dans un gaz liquéfié extrêmement froid (par exemple, le propane) ou sur un substrat extrêmement froid (≥ 80 K). C'est en particulier cette forme de glace qui est étudiée par Hage *et al.* (1994). Une autre voie de formation consiste à refroidir, avec de l'hélium liquide à 4.2 K, des tubes capillaires contenant de l'eau liquide ($\sim 100 \mu\text{m}$ de diamètre) (Bhat *et al.*, 2005). La structure et la thermodynamique de ces glaces présentent des similarités avec l'eau liquide à 273 K, et ce en raison même de leurs voies de formation et propriétés amorphes. La température de transition vitreuse associée à cette phase est extrêmement débattue (e.g. Velikov *et al.*, 2001; Angell, 2004; Yue & Angell, 2004; Johari, 2005; Souda, 2005; Capaccioli & Ngai, 2011) bien qu'elle soit généralement admise autour de 136 K. Par ailleurs, cette transition est surtout caractérisée par une modification de la capacité thermique massique, résultat de la présence d'un nombre important de liaisons hydrogènes fortes.

Enfin, la morphologie des solides amorphes obtenus par déposition de vapeur dépend également fortement de la distribution angulaire des molécules incidentes. La porosité du solide par exemple est directement liée à l'angle du rayon incident (Stevenson *et al.*, 1999).

TABLE C.1 – A pression constante de 10^{-8} mbar, nous présentons les différentes phases de la glace d'eau en fonction de la température.

T (K)	Glace observée
10-90	amorphe Ial ou ASW
100-140	amorphe restreinte Iar
140-160	Cristalline cubique Ic

C.2.4 Mobilité moléculaire, protonique dans la glace

Il est largement admis que les échanges isotopiques susceptibles de se produire dans la glace demeurent intrinsèquement liés à la mobilité des protons et des molécules dans la glace (Fisher & Devlin, 1995; Lee *et al.*, 2006; Park *et al.*, 2010). La mobilité des défauts ponctuels dans la glace amorphe constitue un premier facteur de cette mobilité. La cristallisation peut également apporter sa contribution par le réarrangement moléculaire d'une part et du réseau des liaisons hydrogènes qu'elle induit d'autre part. In fine, les protons peuvent diffuser dans la glace par effet tunnel (Uras-Aytemiz *et al.*, 2001).

A. Les défauts ponctuels

Le terme « ponctuel » désigne le fait que les défauts sont situés en des points spécifiques du cristal. Ils sont localisés sur une ou deux mailles élémentaires du réseau cristallin, mais ils induisent une déformation pouvant se propager sur de plus grandes distances. On distingue : les défauts moléculaires, ioniques et les défauts de Bjerrum (de Koning *et al.*, 2006) (Fig. C.6).

Les défauts moléculaires de la glace se caractérisent par une lacune, c'est à dire l'absence d'une molécule d'eau dans le réseau cristallin ou par la présence d'une molécule supplémentaire entre les molécules du réseau (défaut interstitiel). Lors du déplacement d'une molécule de son site normal à une position interstitielle, ces défauts peuvent apparaître séparément ou simultanément. Les sites vacants et interstitiels sont autant de sites d'accueil pour les molécules d'eau. Elles diffusent dans la glace en passant d'un site à l'autre : c'est le mécanisme d'auto-diffusion.

Les défauts ioniques et les défauts de Bjerrum (Hobbs, 1974) violent les règles de Bernal-Fowler (cf § C.2.3). Ils traduisent d'un certain désordre des atomes d'hydrogène dans le réseau cristallin de la glace.

Les défauts ioniques sont des paires d'ions H_3O^+ et OH^- qui se forment dans la glace lorsque le proton meut d'une molécule à l'autre, par effet tunnel, le long d'une liaison hydrogène.

Les défauts de Bjerrum apparaissent lorsqu'une molécule d'eau effectue une rotation sur elle-même formant simultanément un défaut de type L (liaison non occupée par un H) et un défaut de type D (liaison occupée par deux H). Ces défauts protoniques, une fois formés, peuvent migrer le long du réseau de liaisons hydrogènes par sauts de protons. L'irradiation électronique ou photonique peut en outre former des défauts ioniques et générer de la mobilité protonique (Wooldridge & Devlin, 1988).

La présence de défauts dans un réseau cristallin modifie les propriétés physiques de la glace telles que la diffusion (défauts moléculaires), la conductivité électrique de la glace (défauts protoniques), les propriétés optiques... Cette présence génère des contraintes locales qui s'amortissent progressivement sur les mailles voisines par relaxation élastique. Par ailleurs lors de l'apparition d'un défaut L dans la glace, deux des atomes d'oxygène du réseau deviennent voisins. La répulsion électrostatique résultante induit l'allongement de la liaison O-O (Plummer, 1992). L'ensemble des atomes se réarrange au voisinage du défaut afin de minimiser la tension et le surplus

d'énergie engendré par sa présence. A des températures supérieures à 100 K, la majorité des défauts ponctuels dans la glace est extrêmement mobile (Hobbs, 1974). Ils se regroupent fréquemment afin de réduire les tensions imposées au réseau cristallin. Ces défauts, permettant une mobilité importante des protons dans les glaces, tiennent de fait un rôle fondamental dans les échanges isotopiques H/D (e.g. Collier, 1983; Uras-Aytemiz *et al.*, 2001; Wooldridge *et al.*, 1987; Park *et al.*, 2010). Ils peuvent également être générés par l'introduction de dopants au sein des glaces (Johari, 2002). Parmi eux, nous trouvons les dopants HF, NH₃... qui insèrent respectivement des défauts L et D.

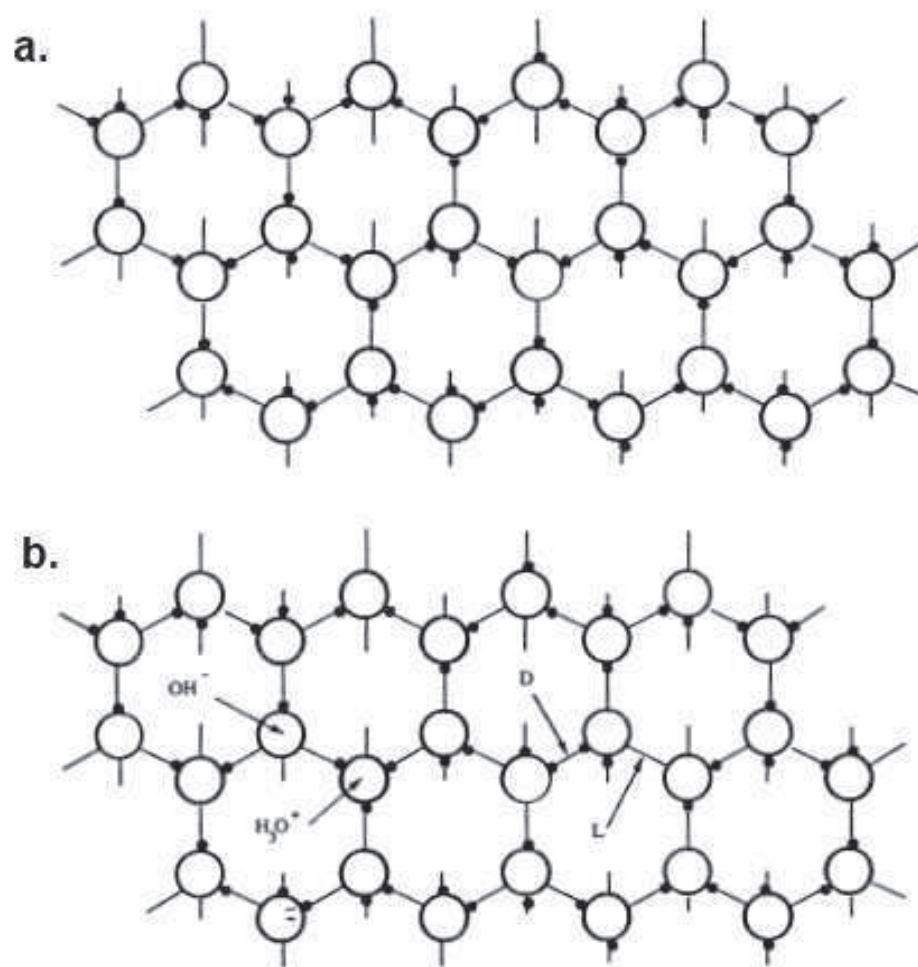


FIGURE C.6 – Glace Ih. a- Structure cristalline parfaite. b- Structure avec défauts ioniques ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{OH}^-$) et de Bjerrum (L et D).

B. La cristallisation

Le terme cristallisation est employé ici pour décrire le passage d'une structure amorphe de glace présentant généralement de nombreux défauts ponctuels à une structure cristalline composée d'un empilement ordonné de molécules (ou de parties de molécules). Les molécules s'ordonnent entre elles progressivement selon une

maille géométrique (qui dans notre cas est cubique, nous parlons d'une glace dite cubique (Ic)). Cette transformation s'accompagne d'une importante modification du réseau des liaisons hydrogènes. La disparition des défauts et l'agencement des molécules d'eau s'effectuent selon des mouvements de translation et rotation. Ces mouvements ne sont possibles que si simultanément, au moins plusieurs des liaisons hydrogènes (dans la glace 4 liaisons hydrogènes entourent une molécule d'eau) sont rompues pour par la suite se reconstruire (Jenniskens & Blake, 1996; Jenniskens *et al.*, 1997).

Ces mouvements dans le réseau des liaisons hydrogènes favorisent la mobilité des protons et de fait probablement les échanges isotopiques susceptibles de se produire entre des couples de molécules spatialement liées. En outre, la cristallisation s'accompagne généralement d'une évaporation du gaz qui était initialement piégé dans la structure amorphe de la glace (Schmitt *et al.*, 1992).

Par ailleurs, les transformations polymorphiques dont le solide initial est le seul réactant et qui par chauffage évolue vers un nouveau solide B de structure différentes, avec libération de gaz : $A(s) \rightarrow B(s) + (G(g))$ sont habituellement considérées comme se déroulant selon deux processus :

- la germination
- la croissance

S'ils répondent au même bilan réactionnel, ces deux processus mettent en jeu en revanche des zones réactionnelles différentes et se produisent selon des mécanismes différents.

La germination correspond à la formation de la nouvelle phase B au sein de la phase initiale A. L'apparition de la phase B couvre une petite zone de la phase initiale : c'est la naissance de l'interface réactionnelle. A priori, ce processus peut se produire soit dans le volume de la phase initiale, soit en surface de celle-ci.

De nombreuses lois cinétiques sont citées dans la littérature pour décrire l'apparition des germes (Favergeon, 2006). On distingue généralement les lois de germination de probabilité uniforme et celles relatives à l'activation de sites potentiels. Il existe également des germinations dites en chaînes branchées. Dans ce cas, la naissance d'un germe (et éventuellement la croissance de ce germe formé) est supposée provoquer la formation d'autres germes. Ce processus est appelé branchement ou ramification des germes. Ces lois cinétiques de germination ne sont valables à condition cependant que le processus de croissance n'aie pas commencé.

La croissance est le développement en volume de la nouvelle phase B au sein de la phase initiale A. Elle se traduit par la progression de l'interface réactionnelle formée entre les germes et la phase initiale.

Elle peut avoir la même vitesse dans toutes les directions (croissance isotrope), ou bien dans des directions privilégiées (croissance anisotrope). La loi décrivant la croissance de la nouvelle phase est déterminée en considérant différentes hypothèses (modes de croissance du germe, étapes limitante, sens de développement de la nouvelle phase, formes géométriques des grains) (Favergeon, 2006).

Ces deux processus, qui peuvent être consécutifs ou simultanés, contribuent donc à l'évolution de l'interface réactionnelle (son apparition et son développement) dont dépend la vitesse de la réaction. Les lois cinétiques décrivant les transformations dans les solides doivent donc considérer la germination suivie de la croissance des germes.

La compétition entre ces deux processus donne généralement lieu à des courbes cinétiques, représentant le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps expérimental, de forme sigmoïde (les courbes représentant la vitesse de réaction en fonction du degré d'avancement présentent alors un maximum).

En général, la communauté scientifique (Hage *et al.*, 1994) utilise les lois d'Avrami pour décrire ce genre de processus (Favregeon, 2006). Ces lois reposent sur différentes hypothèses :

- le volume de la phase initiale est illimité,
- la loi de germination suit une loi de Poisson (c'est-à-dire que les germes doivent être répartis au hasard dans le volume du solide),
- la forme et l'orientation de tous les germes sont les mêmes,
- la croissance est isotrope
- la vitesse de croissance est indépendante de l'instant d'apparition du germe.

L'expression de la loi cinétique est de la forme :

$$- \ln(1 - \alpha) = k \times t^n \quad (\text{C.1})$$

α correspond au degré d'avancement de la réaction, k représente la constante de vitesse de la réaction et n est une constante qui dépend à la fois de la forme des germes et de la géométrie des grains du solide initial.

L'ajustement des courbes expérimentales aux lois d'Avrami fournit une seule constante cinétique et ne permet pas malheureusement de découpler la germination de la croissance.

C.2.5 Réactions acido-basiques

Les échanges isotopiques en solution aqueuse peuvent se produire à travers des réactions acido-basiques. Ces réactions sont également envisageables en phase solide en présence ou non de molécules d'eau. En conséquence, nous définissons quelques notions de chimie liée à ces réactions acido-basique, qui pourront aider le lecteur à la compréhension des mécanismes d'échanges isotopique en phase condensée.

Dans l'eau pure, il se produit une réaction d'auto-protolyse :

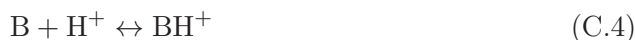


A partir de cette réaction, le produit ionique de l'eau, Ke , est défini :

$$Ke = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (\text{C.3})$$

Ke vaut 10^{-14} à 298 K et 1 atm.

Une réaction acido-basique est une réaction chimique au cours de laquelle s'opère un transfert d'un ou plusieurs ions H^+ . L'espèce chimique qui capte (B) ces ions est appelée **base** :



; celle qui les cède (AH), **acide** :



Deux espèces chimiques constituent un couple acide/base (AH / A^- ou BH^+ / B) s'il suffit de perdre ou gagner un proton pour passer de l'un à l'autre. L'eau est une espèce chimique dite ampholyte car elle appartient à deux couples acide/base en étant tantôt l'acide tantôt la base : H_3O^+ / H_2O et H_2O / OH^- . Une réaction acido-basique sera donc simplement un échange de protons entre deux couples acide/base. Lorsque la réaction acido-basique implique un des couples de l'eau, deux types de réactions se distinguent :

•



A partir de cette réaction, la constante d'acidité, Ka , est définie :

$$Ka = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]} \quad (C.7)$$

•



A partir de cette réaction, la constante de basicité, Kb , est définie :

$$Kb = \frac{[AH][OH^-]}{[A^-]} \quad (C.9)$$

La définition d'une constante de basicité, Kb est cependant inutile puisque $Ka \times Kb = Ke$. En pratique seules les constantes d'acidité Ka sont utilisées. Un couple acide/base est par conséquent caractérisé par une seule grandeur appelée pKa :

$$pKa = -\log(Ka) \quad (C.10)$$

Les acides les plus forts possèdent les valeurs de pKa les plus faibles alors que les bases les plus fortes ont les valeurs de pKa les plus fortes et sont donc placés en bas de l'axe.

En solution aqueuse :

- H_3O^+ est l'acide le plus fort et le couple H_3O^+ / H_2O (avec H_2O la base) possède un $pKa = 0$
- OH^- est la base la plus forte et le couple H_2O / OH^- (avec H_2O la base) possède un $pKa = 14$ ou 15.74 , selon si on considère une solution diluée ou non.

La valeur du pKa du couple H_2O / OH^- sera de 14 si on prend l'activité du solvant (H_2O en l'occurrence) égale à 1.

Dans le cas de solutions diluées (toutes les autres espèces sont en faible quantité par

rapport à l'eau), activité et concentration (en mol.L⁻¹) sont généralement confondues. Dans ce cas, nous avons dans 1 L d'eau, 55.5 mol d'eau, soit une molarité (ou concentration molaire) de 55.5 (il faut considérer que 1 L correspond à 1000 grammes et que l'eau possède une masse molaire de 18.01 g.mol⁻¹). Puisque le Ka est ici liée au produit ionique de l'eau par la relation suivante :

$$Ka = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (C.11)$$

nous obtenons ainsi

$$Ka = \frac{10^{-14}}{55.5} \quad (C.12)$$

soit un pKa de 15.74.

Dans cette thèse, seuls des mélanges, dans lesquels des molécules organiques sont piégées dans une matrice de glace d'eau, sont analysés. En conséquence, l'étude des réactions acido-basiques s'y produisant (si bien évidemment elles s'y produisent), doit être réalisée avec un choix de pKa , pour le couple H₂O / OH⁻, de 15.74.

Bibliographie

- Abrash, Henry I. 2001. The Relative Acidities of Water and Methanol. *Journal of Chemical Education*, **78**, 1496. (Cité en page 110.)
- Agmon, N., Pines, E., & Huppert, D. 1988. Geminate recombination in proton-transfer reactions. II. Comparison of diffusional and kinetic schemes. *Journal of Chemical Physics*, **88**(May), 5631–5638. (Cité en page 115.)
- Aikawa, Y., Wakelam, V., Garrod, R. T., & Herbst, E. 2008. Molecular Evolution and Star Formation : From Prestellar Cores to Protostellar Cores. *The Astrophysical Journal*, **674**(Feb.), 984–996. (Cité en pages 17 , 20 , 122 et 161.)
- Al-Halabi, A., & van Dishoeck, E. F. 2007. Hydrogen adsorption and diffusion on amorphous solid water ice. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **382**(Dec.), 1648–1656. (Cité en page 15.)
- Albertsson, T., Semenov, D. A., & Henning, T. 2011. Modeling deuterium fractionation in cold and warm molecular environments with large chemical networks. *ArXiv e-prints*, Oct. (Cité en page 30.)
- Amiaud, Lionel. 2006. *Intéraction d'atomes et de molécules d'hydrogène avec des glaces d'eau à très basse température : formation de H₂ dans le milieu interstellaire*. Ph.D. thesis, Université de Cergy-Pontoise. (Cité en pages 2 et 14.)
- Amir, Wafa. 2003. *Spectroscopie infrarouge résolue en temps pour l'étude de la dynamique femtoseconde du proton en phase liquide*. Ph.D. thesis, Ecole polytechnique. (Cité en pages 63 , 116 , 174 et 175.)
- Andersson, S., Goumans, T. P. M., & Arnaldsson, A. 2011. Tunneling in hydrogen and deuterium atom addition to CO at low temperatures. *Chemical Physics Letters*, **513**(Sept.), 31–36. (Cité en pages 24 et 25.)
- Angell, C. 2008. Glass formation and glass transition in supercooled liquids, with insights from study of related phenomena in crystals. *Journal of Non Crystalline Solids*, **354**(Nov.), 4703–4712. (Cité en pages 177 et 181.)
- Angell, C. A. 2004. Amorphous Water. *Annual Review of Physical Chemistry*, **55**(Jan.), 559–583. (Cité en pages 86 , 178 et 181.)
- Bacmann, A., Lefloch, B., Ceccarelli, C., Steinacker, J., Castets, A., & Loinard, L. 2003. CO Depletion and Deuterium Fractionation in Prestellar Cores. *The Astrophysical Journal Letters*, **585**(Mar.), L55–L58. (Cité en page 22.)
- Bacmann, A., Caux, E., Hily-Blant, P., Parise, B., Pagani, L., Bottinelli, S., Maret, S., Vastel, C., Ceccarelli, C., Cernicharo, J., Henning, T., Castets, A., Coutens, A., Bergin, E. A., Blake, G. A., Crimier, N., Demyk, K., Dominik, C., Gerin, M., Hennebelle, P., Kahane, C., Klotz, A., Melnick, G., Schilke, P., Wakelam, V., Walters, A., Baudry, A., Bell, T., Benedettini, M., Boogert, A., Cabrit, S., Caselli,

- P., Codella, C., Comito, C., Encrenaz, P., Falgarone, E., Fuente, A., Goldsmith, P. F., Helmich, F., Herbst, E., Jacq, T., Kama, M., Langer, W., Lefloch, B., Lis, D., Lord, S., Lorenzani, A., Neufeld, D., Nisini, B., Pacheco, S., Pearson, J., Phillips, T., Salez, M., Saraceno, P., Schuster, K., Tielens, X., van der Tak, F. F. S., van der Wiel, M. H. D., Viti, S., Wyrowski, F., Yorke, H., Faure, A., Benz, A., Coeur-Joly, O., Cros, A., Güsten, R., & Ravera, L. 2010. First detection of ND in the solar-mass protostar IRAS16293-2422. , **521**(Oct.), L42. (Cité en pages 28 et 170.)
- Bahr, S., Toubin, C., & Kempter, V. 2008. Interaction of methanol with amorphous solid water. *Journal of Chemical Physics*, **128**(13), 134712. (Cité en page 85.)
- Bernal, J. D., & Fowler, R. H. 1933. A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. *Journal of Chemical Physics*, **1**(Aug.), 515–548. (Cité en page 178.)
- Bertie, J. 1997. Infrared intensities of liquids XXI : integrated absorption intensities of CH₃OH, CH₃OD, CD₃OH and CD₃OD and dipole moment derivatives of methanol. *Journal of Molecular Structure*, **413**(Sept.), 333–363. (Cité en page 74.)
- Bhat, S. N., Sharma, A., & Bhat, S. V. 2005. Vittrification and Glass Transition of Water : Insights from Spin Probe ESR. *Physical Review Letters*, **95**(23), 235702. (Cité en page 181.)
- Biham, O., Furman, I., Katz, N., Pirronello, V., & Vidali, G. 1998. H₂ formation on interstellar grains in different physical regimes. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **296**(June), 869–872. (Cité en page 10.)
- Bisschop, S. E., Jørgensen, J. K., van Dishoeck, E. F., & de Wachter, E. B. M. 2007. Testing grain-surface chemistry in massive hot-core regions. *Astronomy and Astrophysics*, **465**(Apr.), 913–929. (Cité en pages 134 , 135 et 149.)
- Boogert, A. C. A., Blake, G. A., & Öberg, K. 2004. Methane Abundance Variations toward the Massive Protostar NGC 7538 IRS 9. *The Astrophysical Journal*, **615**(Nov.), 344–353. (Cité en pages 128 et 129.)
- Borget, Fabien. 2000. *Etude de l'Adsorption de l'Ozone et du Cyanoacétylène sur une Surface de Glace d'Eau : un Modèle de Chimie du Milieu Interstellaire*. Ph.D. thesis, Université de Provence. (Cité en page 77.)
- Bottinelli, S., Adwin Boogert, A. C., Bouwman, J., Beckwith, M., van Dishoeck, E. F., Öberg, K. I., Pontoppidan, K. M., Linnartz, H., Blake, G. A., Evans, N. J., & Lahuis, F. 2010. The c2d Spitzer Spectroscopic Survey of Ices Around Low-mass Young Stellar Objects. IV. NH₃ and CH₃OH. *The Astrophysical Journal*, **718**(Aug.), 1100–1117. (Cité en pages 128 et 160.)
- Bruna, P., Crespo, D., González-Cinca, R., & Pineda, E. 2006. On the validity of Avrami formalism in primary crystallization. *Journal of Applied Physics*, **100**(5), 054907. (Cité en page 122.)

- Capaccioli, S., & Ngai, K. L. 2011. Resolving the controversy on the glass transition temperature of water? *Journal of Chemical Physics*, **135**(10), 104504. (Cité en pages 86 , 178 et 181.)
- Caselli, P., Stantcheva, T., Shalabiea, O., Shematovich, V. I., & Herbst, E. 2002. Deuterium fractionation on interstellar grains studied with modified rate equations and a Monte Carlo approach. *Planetary and Space Science*, **50**(Oct.), 1257–1266. (Cité en page 30.)
- Cavillon, Fabrice. 2004. *Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons*. Ph.D. thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille. (Cité en pages 84 , 116 et 175.)
- Cazaux, S., & Tielens, A. G. G. M. 2004. H₂ Formation on Grain Surfaces. *The Astrophysical Journal*, **604**(Mar.), 222–237. (Cité en page 10.)
- Cazaux, S., Caselli, P., & Spaans, M. 2011. Interstellar ices as witnesses of star formation : selective deuteration of water and organic molecules unveiled. *ArXiv e-prints*, July. (Cité en pages 28 et 29.)
- Ceccarelli, C., Castets, A., Loinard, L., Caux, E., & Tielens, A. G. G. M. 1998. Detection of doubly deuterated formaldehyde towards the low-luminosity protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, **338**(Oct.), L43–L46. (Cité en pages 27 et 29.)
- Ceccarelli, C., Caselli, P., Herbst, E., Tielens, A. G. G. M., & Caux, E. 2007. Extreme Deuteration and Hot Corinos : The Earliest Chemical Signatures of Low-Mass Star Formation. *Protostars and Planets V*, 47–62. (Cité en pages 29 , 153 et 159.)
- Chang, Q., Cuppen, H. M., & Herbst, E. 2006. Effective rate coefficients for molecular hydrogen formation in diffuse interstellar clouds. *Astronomy and Astrophysics*, **458**(Nov.), 497–505. (Cité en page 19.)
- Chang, Q., Cuppen, H. M., & Herbst, E. 2007. Gas-grain chemistry in cold interstellar cloud cores with a microscopic Monte Carlo approach to surface chemistry. *Astronomy and Astrophysics*, **469**(July), 973–983. (Cité en pages 17 , 20 , 121 et 161.)
- Charnley, S. B., & Rodgers, S. D. 2009. Clouds, Clumps, Cores, and Comets - a Cosmic Chemical Connection? *Advances in Geosciences, Volume 15 : Planetary Science (PS)*, **15**(Mar.), 211–+. (Cité en pages 28 et 171.)
- Charnley, S. B., Tielens, A. G. G. M., & Rodgers, S. D. 1997. Deuterated Methanol in the Orion Compact Ridge. *The Astrophysical Journal Letters*, **482**(June), L203+. (Cité en pages 20 , 24 , 25 , 27 , 28 , 30 , 31 , 32 , 33 , 35 , 127 , 128 , 132 , 148 , 150 , 151 , 152 , 153 et 171.)
- Chernin, L. M., & Wright, M. C. H. 1996. High-Resolution CO Observations of the Molecular Outflow in the Orion IRc2 Region. *The Astrophysical Journal*, **467**(Aug.), 676. (Cité en page 149.)

- Collier, W.B. 1983. *Spectroscopically evaluated rates and energies for proton transfer and Bjerrum defect migration in cubic ice*. Oklahoma State University. (Cité en pages 85 , 112 , 117 et 183.)
- Coutens, A., Vastel, C., Caux, E., Ceccarelli, C., & Herschel Chess Team. 2011 (May). Study of deuterated water in the low-mass protostar IRAS16293-2422. *Pages 139P–+ of : IAU Symposium*. IAU Symposium, vol. 280. (Cité en pages 28 , 29 , 129 , 153 et 170.)
- Crimier, N., Ceccarelli, C., Lefloch, B., & Faure, A. 2009. Physical structure and water line spectrum predictions of the intermediate mass protostar OMC2-FIR4. *Astronomy and Astrophysics*, **506**(Nov.), 1229–1241. (Cité en pages 135 et 149.)
- Crimier, N., Ceccarelli, C., Alonso-Albi, T., Fuente, A., Caselli, P., Johnstone, D., Kahane, C., Lefloch, B., Maret, S., Plume, R., Rizzo, J. R., Tafalla, M., van Dishoeck, E., & Wyrowski, F. 2010. Physical structure of the envelopes of intermediate-mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **516**(June), A102+. (Cité en pages 35 , 133 , 135 , 136 et 149.)
- Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., Biver, N., Despois, D., Lis, D. C., & the Team for target-of-opportunity radio observations of comets. 2004. The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy. Further results and upper limits on undetected species. *Astronomy and Astrophysics*, **418**(May), 1141–1157. (Cité en pages 28 et 171.)
- Cuppen, H. M., & Herbst, E. 2007. Simulation of the Formation and Morphology of Ice Mantles on Interstellar Grains. *The Astrophysical Journal*, **668**(Oct.), 294–309. (Cité en page 15.)
- Dartois, E., Schutte, W., Geballe, T. R., Demyk, K., Ehrenfreund, P., & D'Hendecourt, L. 1999. Methanol : The second most abundant ice species towards the high-mass protostars RAFGL7009S and W33A. *Astronomy and Astrophysics*, **342**(Feb.), L32–L35. (Cité en pages 128 et 160.)
- Dartois, E., Thi, W.-F., Geballe, T. R., Deboffle, D., d'Hendecourt, L., & van Dishoeck, E. 2003. Revisiting the solid HDO/H₂O abundances. *Astronomy and Astrophysics*, **399**(Mar.), 1009–1020. (Cité en pages 35 , 129 et 153.)
- de Koning, M., Antonelli, A., da Silva, A. J., & Fazzio, A. 2006. Orientational Defects in Ice Ih : An Interpretation of Electrical Conductivity Measurements. *Physical Review Letters*, **96**(7), 075501. (Cité en page 182.)
- Devlin, J. P., & Richardson, H. H. 1984. FT-IR investigation of proton transfer in irradiated ice at 90 K in the absence of mobile Bjerrum defects. *Journal of Chemical Physics*, **81**(Oct.), 3250–3255. (Cité en page 112.)
- Devlin, J. P., Wooldridge, P. J., & Ritzhaupt, G. 1986. Decoupled isotopomer vibrational frequencies in cubic ice : A simple unified view of the Fermi diads of decoupled H₂O, HOD, and D₂O. *Journal of Chemical Physics*, **84**(June), 6095–6100. (Cité en page 85.)

- Draine, B. T. 2003. Interstellar Dust Grains. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **41**, 241–289. (Cité en pages 11 , 12 et 51.)
- Ehrenfreund, P., Dartois, E., Demyk, K., & D’Hendecourt, L. 1998. Ice segregation toward massive protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **339**(Nov.), L17–L20. (Cité en pages 128 et 158.)
- Ehrenfreund, P., Irvine, W., Becker, L., Blank, J., Brucato, J. R., Colangeli, L., Derenne, S., Despois, D., Dutrey, A., Fraaije, H., Lazcano, A., Owen, T., Robert, F., & International Space Science Institute ISSI-Team. 2002. Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Reports on Progress in Physics*, **65**(Oct.), 1427–1487. (Cité en page 29.)
- Eisenberg, David S. 1997. *The structure and properties of water*. Oxford University Press (New York). (Cité en page 179.)
- Everest, M. A., & Pursell, C. J. 2001. Isotope exchange of D₂O on H₂O ice : Surface versus bulk reactivity. *Journal of Chemical Physics*, **115**(Dec.), 9843–9847. (Cité en page 85.)
- Favergeon, Loïc. 2006. *Etude de la germination en surface dans les transformations chimiques des solides-Cas de la déshydratation du sulfate de lithium monohydraté*. Ph.D. thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (Cité en pages 71 , 104 , 184 et 185.)
- Fisher, M., & Devlin, J.P. 1995. Defect Activity in Amorphous Ice From Isotopic Echange Data : Insight into the Glass Transition. *J.Phys.Chem*, 11584–11590. (Cité en pages 85 et 182.)
- Fourikis, N., Takagi, K., & Saito, S. 1977. Probable detection of interstellar methylamine-D /CH₃NHD/. *The Astrophysical Journal Letters*, **212**(Feb.), L33–L37. (Cité en page 154.)
- Friberg, P., Hjalmarsen, A., Madden, S. C., & Irvine, W. M. 1988. Methanol in dark clouds. *Astronomy and Astrophysics*, **195**(Apr.), 281–289. (Cité en page 17.)
- Gálvez, Ó., Maté, B., Herrero, V. J., & Escibano, R. 2011. HDO Infrared Detection Sensitivity and D/H Isotopic Exchange in Amorphous and Crystalline Ice. *The Astrophysical Journal*, **738**(Sept.), 133. (Cité en pages 109 , 126 , 127 et 129.)
- Gao, Daqing. 2009. Acidities of Water and Methanol in Aqueous Solution and DMSO. *Journal of Chemical Education*, **86**(7), 864. (Cité en page 110.)
- Garrod, R., Park, I. H., Caselli, P., & Herbst, E. 2006. Are gas-phase models of interstellar chemistry tenable? The case of methanol. *Chemical Evolution of the Universe, Faraday Discussions, volume 133, 2006, p.51*, **133**, 51–+. (Cité en pages 17 , 19 , 20 , 165 , 166 , 167 et 168.)
- Garrod, R. T., & Herbst, E. 2006. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *Astronomy and Astrophysics*, **457**(Oct.), 927–936. (Cité en pages 17 , 20 , 121 et 161.)

- Gensheimer, P. D., Mauersberger, R., & Wilson, T. L. 1996. Water in galactic hot cores. *Astronomy and Astrophysics*, **314**(Oct.), 281–294. (Cité en pages 28 et 170.)
- George, S. M., & Livingston, F. E. 1997. Dynamic Ice Surface in the Polar Stratosphere. *Surface Review and Letters*, **4**, 771–780. (Cité en page 117.)
- Geppert, W. D., Hamberg, M., Thomas, R. D., Österdahl, F., Hellberg, F., Zhaunerchyk, V., Ehlerding, A., Millar, T. J., Roberts, H., Semaniak, J., Ugglas, M. A., Källberg, A., Simonsson, A., Kaminska, M., & Larsson, M. 2006. Dissociative recombination of protonated methanol. *Faraday Discussions*, **133**, 177–+. (Cité en page 19.)
- Gerakines, P. A., Moore, M. H., & Hudson, R. L. 2000. Carbonic acid production in H₂O :CO₂ ices. UV photolysis vs. proton bombardment. *Astronomy and Astrophysics*, **357**(May), 793–800. (Cité en page 17.)
- Gerlich, D., Herbst, E., & Roueff, E. 2002. H₃⁺+HD– H₂D⁺+H₂ : low-temperature laboratory measurements and interstellar implications. *Planetary and Space Science*, **50**(Oct.), 1275–1285. (Cité en page 24.)
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Schutte, W. A., Boogert, A. C. A., Chiar, J. E., Ehrenfreund, P., Gerakines, P. A., Keane, J. V., Tielens, A. G. G. M., van Dishoeck, E. F., & Kerkhof, O. 2000. An Inventory of Interstellar Ices toward the Embedded Protostar W33A. *The Astrophysical Journal*, **536**(June), 347–356. (Cité en pages 11 , 12 et 17.)
- Gibb, E. L., Whittet, D. C. B., Boogert, A. C. A., & Tielens, A. G. G. M. 2004. Interstellar Ice : The Infrared Space Observatory Legacy. *The Astrophysical Journal Supplement*, **151**(Mar.), 35–73. (Cité en pages 12 et 51.)
- Goehner, R.P. 1978. Background subtract subroutine for spectral data. *Analytical chemistry*, 1223–1225. (Cité en pages 54 et 56.)
- Goldanskii, V. I. 1977. Interstellar grains as possible cold seeds of life. *Nature*, **269**(Oct.), 583–584. (Cité en page 15.)
- Goldsmith, P. F., & Langer, W. D. 1999. Population Diagram Analysis of Molecular Line Emission. *The Astrophysical Journal*, **517**(May), 209–225. (Cité en pages 143 et 144.)
- Goodman, F. O. 1978. Formation of hydrogen molecules on interstellar grain surfaces. *The Astrophysical Journal*, **226**(Nov.), 87–94. (Cité en pages 10 et 163.)
- Goto, K., Hondoh, T., & Higashi, A. 1986. Determination of Diffusion Coefficients of Self-Interstitials in Ice with a New Method of Observing Climb of Dislocations by X-Ray Topography. *Japanese Journal of Applied Physics*, **25**(Mar.), 351. (Cité en page 117.)
- Gould, R. J., & Salpeter, E. E. 1963. The Interstellar Abundance of the Hydrogen Molecule. I. Basic Processes. *The Astrophysical Journal*, **138**(Aug.), 393. (Cité en pages 10 , 19 , 163 et 165.)

- Goumans, T. P. M. 2011. Isotope effects for formaldehyde plus hydrogen addition and abstraction reactions : rate calculations including tunnelling. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **413**(June), 2615–2620. (Cité en pages 34 et 159.)
- Govers, T. R., Mattera, L., & Scoles, G. 1980. Molecular beam experiments on the sticking and accommodation of molecular hydrogen on a low-temperature substrate. *Journal of Chemical Physics*, **72**(May), 5446–5455. (Cité en page 24.)
- Greenberg, J. M. 1984. The structure and evolution of interstellar grains. *Scientific American*, **250**(June), 124–133. (Cité en page 173.)
- Griffiths, Peter R., & de Haseth, James A. 1986. *Fourier transform infrared spectrometry*. J. Wiley & sons. (Cité en pages 39 , 40 et 53.)
- Grim, R. J. A., & D'Hendecourt, L. B. 1986. Time-dependent chemistry in dense molecular clouds. IV - Interstellar grain surface reactions inferred from a matrix isolation study. *Astronomy and Astrophysics*, **167**(Oct.), 161–165. (Cité en page 19.)
- Hage, W., Hallbrucker, A., Mayer, E., & Johari, G. P. 1994. Crystallization kinetics of water below 150 K. *Journal of Chemical Physics*, **100**(Feb.), 2743–2747. (Cité en pages 70 , 71 , 113 , 114 , 117 , 122 , 123 , 181 et 185.)
- Hagen, W. 1982. The librational region in the spectrum of amorphous solid water and ice Ic between 10 and 140 K. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, **38**, 1089–1094. (Cité en pages 63 , 79 , 89 et 177.)
- Hancock, B. C., & Zografi, G. 1997. Characteristics and significance of the amorphous state in pharmaceutical systems. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1–12. (Cité en page 177.)
- Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E. A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S., & Blake, G. A. 2011. Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, **478**(Oct.), 218–220. (Cité en pages 28 et 171.)
- Hasegawa, T. I., Herbst, E., & Leung, C. M. 1992. Models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. *The Astrophysical Journal Supplement*, **82**(Sept.), 167–195. (Cité en pages 15 , 16 , 17 , 72 , 102 et 107.)
- Herbst, E., & Murdin, P. 2000. *Interstellar Chemistry*. (Cité en pages 4 , 8 , 9 et 10.)
- Herbst, E., & Osamura, Y. 2008. Calculations on the Formation Rates and Mechanisms for C_nH Anions in Interstellar and Circumstellar Media. *The Astrophysical Journal*, **679**(June), 1670–1679. (Cité en page 163.)
- Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, A., & Kouchi, A. 2004. Conversion of H_2CO to CH_3OH by Reactions of Cold Atomic Hydrogen on Ice Surfaces below 20 K. *The Astrophysical Journal*, **614**(Oct.), 1124–1131. (Cité en pages 20 et 151.)

- Hidaka, H., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2007. Temperature, composition, and hydrogen isotope effect in the hydrogenation of CO on amorphous ice surface at 10-20 K. *Journal of Chemical Physics*, **126**(20), 204707–+. (Cité en pages 24 , 25 , 26 et 30.)
- Hidaka, H., Watanabe, M., Kouchi, A., & Watanabe, N. 2009. Hydrogen isotope exchange and H(D) atom addition reaction of solid formaldehyde on amorphous solid water at low temperatures. *Journal of Physics Conference Series*, **194**(13), 132024. (Cité en pages 33 et 34.)
- Hobbs, P. V. 1974. *Ice physics*. (Cité en pages 112 , 117 , 182 et 183.)
- Hollenbach, D., & Salpeter, E. E. 1970. Surface Adsorption of Light Gas Atoms. *Journal of Chemical Physics*, **53**(July), 79–86. (Cité en pages 10 , 15 , 19 et 163.)
- Hollenbach, D., & Salpeter, E. E. 1971. Surface Recombination of Hydrogen Molecules. *The Astrophysical Journal*, **163**(Jan.), 155. (Cité en pages 10 et 163.)
- Hollis, J. M., Lovas, F. J., Remijan, A. J., Jewell, P. R., Ilyushin, V. V., & Kleiner, I. 2006. Detection of Acetamide (CH₃CONH₂) : The Largest Interstellar Molecule with a Peptide Bond. *The Astrophysical Journal Letters*, **643**(May), L25–L28. (Cité en page 154.)
- Hoyle, F., & Fowler, W. A. 1973. On the Origin of Deuterium. *Nature*, **241**(Feb.), 384–386. (Cité en page 21.)
- Hudson, R. L., & Moore, M. H. 1999. Laboratory Studies of the Formation of Methanol and Other Organic Molecules by Water+Carbon Monoxide Radiolysis : Relevance to Comets, Icy Satellites, and Interstellar Ices. *Icarus*, **140**(Aug.), 451–461. (Cité en page 19.)
- Ioppolo, S., Fuchs, G. W., Bisschop, S. E., van Dishoeck, E. F., & Linnartz, H. 2007 (Dec.). Laboratory study of CO ice hydrogenation. In : *Molecules in Space and Laboratory*. (Cité en page 20.)
- J., Shelly, & Schmidt. 2004. Water and Solids Mobility in Foods. **48**, 1 – 101. (Cité en page 178.)
- Jacq, T., Walmsley, C. M., Mauersberger, R., Anderson, T., Herbst, E., & De Lucia, F. C. 1993. Detection of Interstellar CH₂DOH. *Astronomy and Astrophysics*, **271**(Apr.), 276–+. (Cité en pages 25 , 30 , 31 , 35 , 132 , 133 , 148 , 149 , 150 , 159 , 160 et 171.)
- Jefferts, K. B., Penzias, A. A., & Wilson, R. W. 1973. Deuterium in the Orion Nebula. *The Astrophysical Journal Letters*, **179**(Jan.), L57+. (Cité en page 21.)
- Jenkins, E. B., & Peimbert, A. 1997. Molecular Hydrogen in the Direction of zeta Orionis A. *The Astrophysical Journal*, **477**(Mar.), 265. (Cité en page 10.)
- Jenniskens, P., & Blake, D. F. 1994. Structural Transitions in Amorphous Water Ice and Astrophysical Implications. *Science*, **265**(Aug.), 753–756. (Cité en pages 51 , 70 , 78 , 79 , 112 , 115 , 173 et 179.)

- Jenniskens, P., & Blake, D. F. 1996. Crystallization of Amorphous Water Ice in the Solar System. *The Astrophysical Journal*, **473**(Dec.), 1104. (Cité en pages 70 , 77 , 78 , 83 , 112 , 113 , 115 , 122 , 125 et 184.)
- Jenniskens, P., Blake, D. F., Wilson, M. A., & Pohorille, A. 1995. High-Density Amorphous Ice, the Frost on Interstellar Grains. *The Astrophysical Journal*, **455**(Jan.), 389. (Cité en pages 81 , 84 et 180.)
- Jenniskens, P., Banham, S. F., Blake, D. F., & McCoustra, M. R. S. 1997. Liquid water in the domain of cubic crystalline ice I_c. *Journal of Chemical Physics*, **107**(July), 1232–1241. (Cité en pages 48 , 50 , 51 , 70 , 77 , 78 , 79 , 81 , 83 , 112 , 115 , 122 , 125 , 179 et 184.)
- Johari, G. P. 2002. Amorphous solid water's isotopic exchange kinetics. *Journal of Chemical Physics*, **117**(Aug.), 2782–2789. (Cité en pages 85 , 112 , 127 , 158 et 183.)
- Johari, G. P. 2005. State of water at 136 K determined by its relaxation time. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, **7**, 1091. (Cité en pages 86 , 177 , 178 et 181.)
- Jones, A. P. 2001. Interstellar and circumstellar grain formation and survival. *Royal Society of London Philosophical Transactions Series A*, **359**(Oct.), 1961. (Cité en page 12.)
- Jørgensen, J. K., & van Dishoeck, E. F. 2010. The HDO/H₂O Ratio in Gas in the Inner Regions of a Low-mass Protostar. *The Astrophysical Journal Letters*, **725**(Dec.), L172–L175. (Cité en pages 28 et 170.)
- Jørgensen, J. K., Schöier, F. L., & van Dishoeck, E. F. 2005. H₂CO and CH₃OH abundances in the envelopes around low-mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **437**(July), 501–515. (Cité en page 17.)
- Jura, M. 1975. Interstellar clouds containing optically thick H₂. *The Astrophysical Journal*, **197**(May), 581–586. (Cité en page 166.)
- Kawanowa, H. 2004. Hydration and H/D exchange of CH₃OH adsorbed on the D₂O ice surface studied by time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (TOF-SIMS). *Surface Science*, **566**(Sept.), 1190–1195. (Cité en page 85.)
- Kerkeni, B., & Clary, D. C. 2004. Ab initio rate constants from hyperspherical quantum scattering : Application to H+C₂H₆ and H+CH₃OH. *Journal of Chemical Physics*, **121**(Oct.), 6809–6821. (Cité en page 33.)
- Knapp, G. R., & Kerr, F. J. 1974. The galactic gas-to-dust ratio from observations of eighty-one globular clusters. *Astronomy and Astrophysics*, **35**(Oct.), 361–379. (Cité en page 165.)
- Kondo, T., Kato, H. S., Bonn, M., & Kawai, M. 2007. Deposition and crystallization studies of thin amorphous solid water films on Ru(0001) and on CO-precovered Ru(0001). *Journal of Chemical Physics*, **127**(9), 094703–+. (Cité en pages 71 et 122.)

- Kuan, Y.-J., Chuang, H.-E., Charnley, S., & Huang, H.-C. 2008. HDCO in Comet C/2002 T7 (LINEAR). *Pages 1640–+ of : 37th COSPAR Scientific Assembly*, vol. 37. (Cité en pages 28 et 171.)
- Laffon, C., Lacombe S. Bournel F., & Parent, Ph. 2006. Radiation effects in water ice : A near-edge x-ray absorption fine structure study. *Journal of Chemical Physics*, **125**, 204714. (Cité en pages 78 et 180.)
- Landau, L. D., & Lifshitz, E. M. 1965. *Quantum mechanics*. (Cité en pages 118 et 119.)
- Lee, Chang-Woo, Lee, Poong-Ryul, & Dr., Heon Kang Prof. 2006. Protons at Ice surfaces. *J.Phys.Chem*, 5529–5533. (Cité en pages 85 et 182.)
- Lee, Chang-Woo, Lee, Poong-Ryul, Kim, Young-Kwang, & Kang, Heon. 2007. Mechanistic study of proton transfer and HD exchange in ice films at low temperatures (100-140 K). *The Journal of chemical physics*, **127**(8), 084701. (Cité en pages 85 , 112 , 115 et 116.)
- Lees, R. M., & Baker, J. G. 1968. Torsion-Vibration-Rotation Interactions in Methanol. I. Millimeter Wave Spectrum. *Journal of Chemical Physics*, **48**(June), 5299–5318. (Cité en page 142.)
- Lees, R. M., Lovas, F. J., Kirchhoff, W. H., & Johnson, D. R. 1973. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest : III. Methanol. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **2**, 205. (Cité en page 142.)
- Lequeux, J. 2002. *Le milieu interstellaire*. (Cité en pages 134 , 143 et 173.)
- Levi, C., Martin, JM., & Bar, I. 2008. Fundamental vibrational frequencies and dominant resonances in methylamine isotopologues by ab initio and density functional theory methods. *J Comput Chem.*, 1268–1276. (Cité en page 77.)
- Linsky, J. L. 2003. Atomic Deuterium/Hydrogen in the Galaxy. *Space Science Reviews*, **106**(Apr.), 49–60. (Cité en page 21.)
- Liu, F.-C., Parise, B., Kristensen, L., Visser, R., van Dishoeck, E. F., & Güsten, R. 2011. Water deuterium fractionation in the low-mass protostar NGC1333-IRAS2A. *Astronomy and Astrophysics*, **527**(Mar.), A19+. (Cité en pages 28 , 35 , 129 , 153 et 170.)
- Livingston, F.E., Whipple, G.C., & George, S.M. 1997. Diffusion of HDO into single-crystal (H₂O)-O-16 ice multilayers : Comparison with (H₂O)-O-18. *J.Phys.Chem*, 6127–6131. (Cité en pages 112 , 116 et 117.)
- Lobban, C., Finney, J. L., & Kuhs, W. F. 1998. The structure of a new phase of ice. *Nature*, **391**(Jan.), 268–270. (Cité en page 173.)
- Loinard, L., Castets, A., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Faure, A., Caux, E., & Duvert, G. 2000. The enormous abundance of D₂CO in IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, **359**(July), 1169–1174. (Cité en page 27.)

- Luca, A., Voulot, D., & Gerlich, D. 2002. Low temperature reactions between stored ions and condensable gases : formation of protonated methanol via radiative association. *WDS'02 Proceedings of the Contributed Papers Part II*, 294–300. (Cité en page 19.)
- MacLeod, J. M., Avery, L. W., Broten, N. W., & Oka, T. 1979. Failure to confirm the existence of interstellar methylamine-D /CH₃NHD/. *The Astrophysical Journal*, **231**(July), 401–403. (Cité en pages 154 et 161.)
- Maréchal, Y. 2007. *The Hydrogen Bond and the Water Molecule*. (Cité en page 176.)
- Maréchal, Y. 2011. The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data. *Journal of Molecular Structure*, 146–155. (Cité en page 84.)
- Maret, S., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Caux, E., Lefloch, B., Faure, A., Castets, A., & Flower, D. R. 2005. CH₃OH abundance in low mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **442**(Nov.), 527–538. (Cité en pages 17 et 142.)
- Mauersberger, R., Henkel, C., Jacq, T., & Walmsley, C. M. 1988. Deuterated methanol in Orion. *Astronomy and Astrophysics*, **194**(Apr.), L1–L4. (Cité en pages 25 et 171.)
- McCrea, W. H., & McNally, D. 1960. The formation of Population I stars, II. The formation of molecular hydrogen in interstellar matter. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **121**, 238. (Cité en page 163.)
- McDowell, M. R. C. 1961. On the formation of H₂ in H I regions. *The Observatory*, **81**(Dec.), 240–243. (Cité en page 10.)
- Meier, R., Owen, T. C., Matthews, H. E., Jewitt, D. C., Bockelee-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J., & Gautier, D. 1998a. A Determination of the HDO/H₂O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*, **279**(Feb.), 842–+. (Cité en pages 28 et 171.)
- Meier, R., Owen, T. C., Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Senay, M., Biver, N., Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., & Gautier, D. 1998b. Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Detection of DCN. *Science*, **279**(Mar.), 1707–+. (Cité en pages 28 et 171.)
- Menten, K. M., Walmsley, C. M., Henkel, C., & Wilson, T. L. 1988. Methanol in the Orion region. I - Millimeter-wave observations. II - The 25 GHz masers revisited. *Astronomy and Astrophysics*, **198**(June), 253–273. (Cité en page 17.)
- Meot-Ner, Michael, & Sieck, L Wayne. 1986. Relative acidities of water and methanol and the stabilities of the dimer anions. *Journal of Physical Chemistry*, **90**(25), 6687–6690. (Cité en page 110.)
- Millar, T. J. 2002. Modelling deuterium fractionation in interstellar clouds. *Planetary and Space Science*, **50**(Oct.), 1189–1195. (Cité en page 22.)

- Molster, F. J., Yamamura, I., Waters, L. B. F. M., Tielens, A. G. G. M., de Graauw, T., de Jong, T., de Koter, A., Malfait, K., van den Ancker, M. E., van Winckel, H., Voors, R. H. M., & Waelkens, C. 1999. Low-temperature crystallization of silicate dust in circumstellar disks. *Nature*, **401**(Oct.), 563–565. (Cité en page 12.)
- Moon, E.-S., Lee, C.-W., & Kang, H. 2008. Proton mobility in thin ice films : a revisit. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, **10**, 4814. (Cité en pages 85 et 116.)
- Moore, M. H., Hudson, R. L., & Gerakines, P. A. 2001. Mid- and far-infrared spectroscopic studies of the influence of temperature ultraviolet photolysis and ion irradiation on cosmic-type ices. *Spectrochimica Acta*, **57**(Mar.), 843–858. (Cité en page 17.)
- Morisset, Sabine. 2004. *Dynamique de la formation d'hydrogène moléculaire sur une poussière interstellaire*. Ph.D. thesis, Université Paris XI, Orsay. (Cité en page 9.)
- Müller, H. S. P., Thorwirth, S., Roth, D. A., & Winnewisser, G. 2001. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS. *Astronomy and Astrophysics*, **370**(Apr.), L49–L52. (Cité en page 137.)
- Müller, H. S. P., Menten, K. M., & Mäder, H. 2004. Accurate rest frequencies of methanol maser and dark cloud lines. *Astronomy and Astrophysics*, **428**(Dec.), 1019–1026. (Cité en page 137.)
- Nagaoka, A., Watanabe, N., & Kouchi, A. 2005. H-D Substitution in Interstellar Solid Methanol : A Key Route for D Enrichment. *The Astrophysical Journal Letters*, **624**(May), L29–L32. (Cité en pages 32 , 33 , 34 , 35 , 127 , 151 , 152 et 159.)
- Narten, A. H., Venkatesh, C. G., & Rice, S. A. 1976. Diffraction pattern and structure of amorphous solid water at 10 and 77 deg K. *Journal of Chemical Physics*, **64**(Feb.), 1106 – 1121. (Cité en pages 78, 81, 84 et 180.)
- Osamura, Y., Roberts, H., & Herbst, E. 2004. On the possible interconversion between pairs of deuterated isotopomers of methanol, its ion, and its protonated ion in star-forming regions. *Astronomy and Astrophysics*, **421**(July), 1101–1111. (Cité en pages 30 , 32 , 33 , 151 , 152 , 153 et 159.)
- Parise, B. 2004. *Deuteration in low-mass protostars*. Ph.D. thesis, Centre d'Étude Spatiale des Rayonnements. (Cité en pages 29 , 142 , 143 , 153 et 159.)
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Herbst, E., Lefloch, B., Caux, E., Castets, A., Mukhopadhyay, I., Pagani, L., & Loinard, L. 2002. Detection of doubly-deuterated methanol in the solar-type protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, **393**(Oct.), L49–L53. (Cité en pages 27 , 137 et 149.)
- Parise, B., Simon, T., Caux, E., Dartois, E., Ceccarelli, C., Rayner, J., & Tielens, A. G. G. M. 2003. Search for solid HDO in low-mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **410**(Nov.), 897–904. (Cité en pages 129 , 134 , 141 , 142 et 153.)

- Parise, B., Castets, A., Herbst, E., Caux, E., Ceccarelli, C., Mukhopadhyay, I., & Tielens, A. G. G. M. 2004. First detection of triply-deuterated methanol. *Astronomy and Astrophysics*, **416**(Mar.), 159–163. (Cité en pages 24 , 25 , 28 , 35 , 127 , 152 , 158 et 170.)
- Parise, B., Caux, E., Castets, A., Ceccarelli, C., Loinard, L., Tielens, A. G. G. M., Bacmann, A., Cazaux, S., Comito, C., Helmich, F., Kahane, C., Schilke, P., van Dishoeck, E., Wakelam, V., & Walters, A. 2005. HDO abundance in the envelope of the solar-type protostar IRAS 16293-2422. *Astronomy and Astrophysics*, **431**(Feb.), 547–554. (Cité en page 29.)
- Parise, B., Ceccarelli, C., Tielens, A. G. G. M., Castets, A., Caux, E., Lefloch, B., & Maret, S. 2006. Testing grain surface chemistry : a survey of deuterated formaldehyde and methanol in low-mass class 0 protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **453**(July), 949–958. (Cité en pages 21 , 25 , 27 , 28 , 30 , 31 , 32 , 33 , 35 , 127 , 129 , 132 , 133 , 136 , 148 , 149 , 150 , 152 , 157 , 158 et 170.)
- Park, S.-C., Jung, K.-H., & Kang, H. 2004. H/D isotopic exchange between water molecules at ice surfaces. *Journal of Chemical Physics*, **121**(Aug.), 2765–2774. (Cité en page 85.)
- Park, S.-C., Moon, E.-S., & Kang, H. 2010. Some fundamental properties and reactions of ice surfaces at low temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics (Incorporating Faraday Transactions)*, **12**, 12000. (Cité en pages 115 , 182 et 183.)
- Peters, Phillip S., Duflot, D., Faure, A., Kahane, C., Ceccarelli, C., Wiesenfeld, L., & Toubin, C. 2011. Theoretical Investigation of the Isomerization of trans-HCOH to H₂CO : An Example of a Water-Catalyzed Reaction. *J. Phys. Chem. A*, 8983–8989. (Cité en pages 117 et 128.)
- Pines, E., & Huppert, D. 1985. Kinetics of proton transfer in ice via the pH-jump method : Evaluation of the proton diffusion rate in polycrystalline doped ice. *Chemical Physics Letters*, **116**(May), 295–301. (Cité en page 115.)
- Pirronello, V., Brown, W. L., Lanzerotti, L. J., Marcantonio, K. J., & Simmons, E. H. 1982. Formaldehyde formation in a H₂O/CO₂ ice mixture under irradiation by fast ions. *The Astrophysical Journal*, **262**(Nov.), 636–640. (Cité en page 19.)
- Plummer, E. 1992. Collective oscillations at a surface or in a thin film. *Solid State Communications*, **84**(Oct.), 143–146. (Cité en page 182.)
- Pontoppidan, K. M., Dartois, E., van Dishoeck, E. F., Thi, W.-F., & d’Hendecourt, L. 2003. Detection of abundant solid methanol toward young low mass stars. *Astronomy and Astrophysics*, **404**(June), L17–L20. (Cité en pages 128 et 160.)
- Pradell, T., Crespo, D., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. T. 1998. Diffusion controlled grain growth in primary crystallization : Avrami exponents revisited. *Journal of Physics Condensed Matter*, **10**(May), 3833–3844. (Cité en page 122.)
- Quirico, E., & Schmitt, B. 1997a. A Spectroscopic Study of CO Diluted in N₂ Ice : Applications for Triton and Pluto. *Icarus*, **128**(July), 181–188. (Cité en pages 89 et 112.)

- Quirico, E., & Schmitt, B. 1997b. Near-Infrared Spectroscopy of Simple Hydrocarbons and Carbon Oxides Diluted in Solid N₂ and as Pure Ices : Implications for Triton and Pluto. *Icarus*, **127**(June), 354–378. (Cité en pages 89 et 112.)
- Quirico, Eric. 1995. *Etudes spectroscopiques proche infrarouges de solides moléculaires. Application à l'étude des surfaces glacées de Triton et Pluton*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble 1. (Cité en pages 48 et 84.)
- Rahman, M.S. 1995. *Food Properties Handbook*. CRC Press, Inc. (USA). (Cité en page 178.)
- Ramanlal, J., & Tennyson, J. 2004. Deuterated hydrogen chemistry : partition functions, equilibrium constants and transition intensities for the H₃⁺ system. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **354**(Oct.), 161–168. (Cité en page 23.)
- Ratajczak, A., Quirico, E., Faure, A., Schmitt, B., & Ceccarelli, C. 2009. Hydrogen/deuterium exchange in interstellar ice analogs. *Astronomy and Astrophysics*, **496**(Mar.), L21–L24. (Cité en pages 109 , 127 , 132 et 152.)
- Ratajczak, A., Taquet, V., Kahane, C., Ceccarelli, C., Faure, A., & Quirico, E. 2011. The puzzling deuteration of methanol in low- to high-mass protostars. *Astronomy and Astrophysics*, **528**(Apr.), L13+. (Cité en page 133.)
- Raunier, S., Chiavassa, T., Duvernay, F., Borget, F., Aycard, J. P., Dartois, E., & d'Hendecourt, L. 2004. Tentative identification of urea and formamide in ISO-SWS infrared spectra of interstellar ices. *Astronomy and Astrophysics*, **416**(Mar.), 165–169. (Cité en page 154.)
- Remijan, A., Shiao, Y.-S., Friedel, D. N., Meier, D. S., & Snyder, L. E. 2004. A Survey of Large Molecules of Biological Interest toward Selected High-Mass Star-forming Regions. *The Astrophysical Journal*, **617**(Dec.), 384–398. (Cité en pages 135 et 149.)
- Richet, P., Bottinga, Y., & Janoy, M. 1977. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope enrichment among gaseous molecules. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 65–110. (Cité en page 21.)
- Robberto, M., Beckwith, S. V. W., Panagia, N., Patel, S. G., Herbst, T. M., Lorigi, S., Custo, A., Boccacci, P., & Bertero, M. 2005. The Orion Nebula in the Mid-Infrared. *The Astronomical Journal*, **129**(Mar.), 1534–1563. (Cité en page 149.)
- Roberts, H. 2005 (Aug.). Modelling of Deuterium Chemistry in Star-Forming Regions. *Pages 27–36 of : D. C. Lis, G. A. Blake, & E. Herbst (ed), Astrochemistry : Recent Successes and Current Challenges*. IAU Symposium, vol. 231. (Cité en pages 22 et 24.)
- Roberts, H., & Millar, T. J. 2007. A survey of [D₂CO] / [H₂CO] and [N₂D⁺] / [N₂H⁺] ratios towards protostellar cores. *Astronomy and Astrophysics*, **471**(Sept.), 849–863. (Cité en pages 28 et 170.)

- Roberts, H., Herbst, E., & Millar, T. J. 2003. Enhanced Deuterium Fractionation in Dense Interstellar Cores Resulting from Multiply Deuterated H_3^+ . *The Astrophysical Journal Letters*, **591**(July), L41–L44. (Cité en pages 22 , 23 et 25.)
- Roueff, E., & Gerin, M. 2003. Deuterium in Molecules of the Interstellar Medium. *Space Science Reviews*, **106**(Apr.), 61–72. (Cité en pages 28 , 29 et 170.)
- Roueff, E., Tiné, S., Coudert, L. H., Pineau des Forêts, G., Falgarone, E., & Gerin, M. 2000. Detection of doubly deuterated ammonia in L134N. *Astronomy and Astrophysics*, **354**(Feb.), L63–L66. (Cité en pages 27 et 171.)
- Rubin, R. H., Swenson, Jr., G. W., Benson, R. C., Tigelaar, H. L., & Flygare, W. H. 1971. Microwave Detection of Interstellar Formamide. *The Astrophysical Journal Letters*, **169**(Oct.), L39. (Cité en page 154.)
- Schmitt, B., Espinasse, S., Grim, R. J. A., Greenberg, J. M., & Klinger, J. 1989 (Dec.). Laboratory studies of cometary ice analogues. *Pages 65–69 of : J. J. Hunt & T. D. Guyenne (ed), Physics and Mechanics of Cometary Materials*. ESA Special Publication, vol. 302. (Cité en pages 13 , 63 , 70 , 79 , 123 , 127 et 177.)
- Schmitt, B., Grim, S.R.J.A., Greenberg, J.M., & Klinger, J. 1992. Crystallization of water rich amorphous mixtures. *Physics and Chemistry of Ice. Hokkaido U. Press, Sapporo*, 334–348. (Cité en pages 48 , 50 , 63 , 78 , 112 , 113 , 123 , 124 , 177 et 184.)
- Shu, F. H. 1977. Self-similar collapse of isothermal spheres and star formation. *The Astrophysical Journal*, **214**(June), 488–497. (Cité en page 5.)
- Sidhu, K. S., Miller, S., & Tennyson, J. 1992. Partition functions and equilibrium constants for H_3^+ and H_2D^+ . *Astronomy and Astrophysics*, **255**(Feb.), 453–456. (Cité en page 21.)
- Skodje, R.T., Truhlar, D.G., & Garrett, B.C. 1981. A general small-curvature approximation for transition-state-theory transmission coefficients. *J.Phys.Chem*, 3019–3023. (Cité en pages 118 et 119.)
- Smith, I. W. M., Herbst, E., & Chang, Q. 2004. Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures : a new network and first results for TMC-1. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **350**(May), 323–330. (Cité en page 17.)
- Solomon, P. M., & Woolf, N. J. 1973. Interstellar Deuterium : Chemical Fractionation. *The Astrophysical Journal Letters*, **180**(Mar.), L89+. (Cité en page 23.)
- Souda, R. 2003a. Solvation of CH_3NH_2 , CD_3OD , and D_2O molecules studied by temperature-programmed TOF SIMS. *Surface Science*, **547**(Dec.), 403–409. (Cité en page 85.)
- Souda, R. 2003b. Temperature-programmed time of flight secondary ion mass spectrometry study of hydration of ammonia and formic acid adsorbed on the water-ice surface. *Journal of Chemical Physics*, **119**(Aug.), 2774–2779. (Cité en pages 85 et 112.)

- Souda, R. 2004. Glass Transition and Intermixing of Amorphous Water and Methanol. *Physical Review Letters*, **93**(23), 235502. (Cité en pages 85 , 109 et 112.)
- Souda, R. 2005. Kinetics of the glass-liquid transition of water. *Chemical Physics Letters*, **415**(Oct.), 146–149. (Cité en pages 86 , 178 et 181.)
- Souda, R., Kawanowa, H., Kondo, M., & Gotoh, Y. 2003. Hydrogen bonding between water and methanol studied by temperature-programmed time-of-flight secondary ion mass spectrometry. *Journal of Chemical Physics*, **119**(Sept.), 6194–6200. (Cité en page 85.)
- Stantcheva, T., Shematovich, V. I., & Herbst, E. 2002. On the master equation approach to diffusive grain-surface chemistry : The H, O, CO system. *Astronomy and Astrophysics*, **391**(Sept.), 1069–1080. (Cité en page 129.)
- Stevenson, K. P., Kimmel, G. A., Dohnalek, Z., Smith, R. S., & Kay, B. D. 1999. Controlling the Morphology of Amorphous Solid Water. *Science*, **283**(Mar.), 1505. (Cité en pages 50 , 81 , 84 , 112 , 180 et 181.)
- Taillandier, Anne-Sophie. 2006. *Evolution de la surface spécifique de la neige. Etudes expérimentales et de terrain, paramétrisation*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble 1. (Cité en page 178.)
- Taquet, V., Ceccarelli, C., & Kahane, C. 2011. Multilayer modeling of porous grain surface chemistry I. The GRAINOBLE model. *ArXiv e-prints*, Nov. (Cité en pages 20 , 122 et 161.)
- Taresté, D., Pincet, F., Perez, E., Rickling, S., Mioskowski, C., & Lebeau, L. 2002. Energy of Hydrogen Bonds Probed by the Adhesion of Functionalized Lipid Layers. *Biophysical Journal*, **83**(Dec.), 3675–3681. (Cité en page 174.)
- Thi, W.-F., Woitke, P., & Kamp, I. 2010. Warm non-equilibrium gas phase chemistry as a possible origin of high HDO/H₂O ratios in hot and dense gases : application to inner protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **407**(Sept.), 232–246. (Cité en page 153.)
- Tielens, A. 1989. Dust in Dense Clouds. *Page 239 of* : L. J. Allamandola & A. G. G. M. Tielens (ed), *Interstellar Dust*. IAU Symposium, vol. 135. (Cité en page 20.)
- Tielens, A. G. G. M. 1983. Surface chemistry of deuterated molecules. *Astronomy and Astrophysics*, **119**(Mar.), 177–184. (Cité en pages 20 , 24 , 25 , 27 , 30 , 132 , 151 et 159.)
- Tielens, A. G. G. M. 2005. *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*. (Cité en pages 2 , 15 , 22 et 24.)
- Tielens, A. G. G. M., & Allamandola, L. J. 1987. Composition, structure, and chemistry of interstellar dust. *Pages 397–469 of* : D. J. Hollenbach & H. A. Thronson Jr. (ed), *Interstellar Processes*. Astrophysics and Space Science Library, vol. 134. (Cité en page 15.)

- Tielens, A. G. G. M., & Hagen, W. 1982. Model calculations of the molecular composition of interstellar grain mantles. *Astronomy and Astrophysics*, **114**(Oct.), 245–260. (Cité en pages 16 et 17.)
- Trotta, Frédéric. 1996. *Détermination des constantes optiques de glaces dans l'IR moyen et lointain - Application aux grains du milieu interstellaire et des enveloppes circumstellaires*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier de Grenoble 1. (Cité en page 50.)
- Tuckerman, M., Laasonen, K., Sprik, M., & Parrinello, M. 1995. Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water. *Journal of Chemical Physics*, **103**(July), 150–161. (Cité en page 110.)
- Turner, B. E. 1990. Detection of doubly deuterated interstellar formaldehyde (D_2CO) - an indicator of active grain surface chemistry. *The Astrophysical Journal Letters*, **362**(Oct.), L29–L33. (Cité en pages 24 , 27 , 28 et 171.)
- Turner, B. E. 1998. The Physics and Chemistry of Small Translucent Molecular Clouds. XI. Methanol. *The Astrophysical Journal*, **501**(July), 731. (Cité en page 17.)
- Turner, B. E., & Lubowich, D. A. 1991. H_2CO in IC 443G - Unusual excitation and a diagnostic of shock astrochemistry. *The Astrophysical Journal*, **381**(Nov.), 173–180. (Cité en page 154.)
- Uras-Aytemiz, N., Joyce, C., & Devlin, J. P. 2001. Protonic and Bjerrum defect activity near the surface of ice at T145 K. *Journal of Chemical Physics*, **115**(Dec.), 9835–9842. (Cité en pages 112 , 182 et 183.)
- van der Tak, F. F. S., van Dishoeck, E. F., & Caselli, P. 2000. Abundance profiles of CH_3OH and H_2CO toward massive young stars as tests of gas-grain chemical models. *Astronomy and Astrophysics*, **361**(Sept.), 327–339. (Cité en page 17.)
- van Dishoeck, E. F., & Blake, G. A. 1998. Chemical Evolution of Star-Forming Regions. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, **36**, 317–368. (Cité en page 7.)
- van Dishoeck, E. F., Blake, G. A., Jansen, D. J., & Groesbeck, T. D. 1995. Molecular Abundances and Low-Mass Star Formation. II. Organic and Deuterated Species toward IRAS 16293-2422. *The Astrophysical Journal*, **447**(July), 760–+. (Cité en pages 28 et 170.)
- Velikov, V., Borick, S., & Angell, C. A. 2001. The Glass Transition of Water, Based on Hyperquenching Experiments. *Science*, **294**(Dec.), 2335–2338. (Cité en pages 86 , 177 , 178 et 181.)
- Villanueva, G. L., Mumma, M. J., Boney, B. P., Di Santi, M. A., Gibb, E. L., Bönnhardt, H., & Lippi, M. 2009. A Sensitive Search for Deuterated Water in Comet 8p/Tuttle. *The Astrophysical Journal Letters*, **690**(Jan.), L5–L9. (Cité en pages 28 et 171.)

- Vyazovkin, S., & Wight, C. A. 1997. Kinetics in Solids. *Annual Review of Physical Chemistry*, **48**(Oct.), 125–149. (Cité en pages 115 et 116.)
- Wada, A., Mochizuki, N., & Hiraoka, K. 2006. Methanol Formation from Electron-irradiated Mixed H₂O/CH₄ Ice at 10 K. *The Astrophysical Journal*, **644**(June), 300–306. (Cité en page 19.)
- Wakelam, V., Herbst, E., & Selsis, F. 2006. The effect of uncertainties on chemical models of dark clouds. *Astronomy and Astrophysics*, **451**(May), 551–562. (Cité en page 163.)
- Walmsley, C. M., Flower, D. R., & Pineau des Forêts, G. 2004. Complete depletion in prestellar cores. *Astronomy and Astrophysics*, **418**(May), 1035–1043. (Cité en page 22.)
- Watanabe, N. 2005. Formation and Deuterium Fractionation of Organic Molecules on Grain Surfaces. *Pages 415–426 of : D. C. Lis, G. A. Blake, & E. Herbst (ed), Astrochemistry : Recent Successes and Current Challenges*. IAU Symposium, vol. 231. (Cité en pages 33 et 34.)
- Watanabe, N., & Kouchi, A. 2002. Efficient Formation of Formaldehyde and Methanol by the Addition of Hydrogen Atoms to CO in H₂O-CO Ice at 10 K. *The Astrophysical Journal Letters*, **571**(June), L173–L176. (Cité en pages 20 et 151.)
- Watanabe, N., & Kouchi, A. 2008. Ice surface reactions : A key to chemical evolution in space. *Progress In Surface Science*, **83**(Dec.), 439–489. (Cité en pages 2 , 10 , 16 , 25 , 41 , 67 , 119 , 151 , 177 et 180.)
- Watanabe, N., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2003. The Dependence of H₂CO and CH₃OH Formation on the Temperature and Thickness of H₂O-CO Ice during the Successive Hydrogenation of CO. *The Astrophysical Journal Letters*, **588**(May), L121–L124. (Cité en page 20.)
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., & Kouchi, A. 2004. Hydrogenation of CO on Pure Solid CO and CO-H₂O Mixed Ice. *The Astrophysical Journal*, **616**(Nov.), 638–642. (Cité en page 20.)
- Watanabe, N., Nagaoka, A., Hidaka, H., Shiraki, T., Chigai, T., & Kouchi, A. 2006a. Dependence of the effective rate constants for the hydrogenation of CO on the temperature and composition of the surface. *Planetary and Space Science*, **54**(Sept.), 1107–1114. (Cité en page 20.)
- Watanabe, N., Hidaka, H., & Kouchi, A. 2006b (Sept.). Relative Reaction Rates of Hydrogenation and Deuteration of Solid CO at Very Low Temperatures. *Pages 122–127 of : R. I. Kaiser, P. Bernath, Y. Osamura, S. Petrie, & A. M. Mebel (ed), Astrochemistry - From Laboratory Studies to Astronomical Observations*. American Institute of Physics Conference Series, vol. 855. (Cité en page 24.)
- Watanabe, N., Mouri, O., Nagaoka, A., Chigai, T., Kouchi, A., & Pirronello, V. 2007. Laboratory Simulation of Competition between Hydrogenation and Photolysis in the Chemical Evolution of H₂O-CO Ice Mixtures. *The Astrophysical Journal*, **668**(Oct.), 1001–1011. (Cité en page 19.)

- Weber, A. S., Hodyss, R., Johnson, P. V., Willacy, K., & Kanik, I. 2009. Hydrogen-Deuterium Exchange in Photolyzed Methane-Water Ices. *The Astrophysical Journal*, **703**(Sept.), 1030–1033. (Cité en pages 34 , 112 , 127 et 158.)
- Wilson, R. W., Penzias, A. A., Jefferts, K. B., & Solomon, P. M. 1973. Interstellar Deuterium : the Hyperfine Structure of DCN. *The Astrophysical Journal Letters*, **179**(Feb.), L107+. (Cité en page 21.)
- Wooldridge, P. J., & Devlin, J. P. 1988. Proton trapping and defect energetics in ice from FT-IR monitoring of photoinduced isotopic exchange of isolated D₂O. *Journal of Chemical Physics*, **88**(Mar.), 3086–3091. (Cité en pages 112 , 127 , 158 et 182.)
- Wooldridge, P. J., Richardson, H. H., & Devlin, J. P. 1987. Mobile Bjerrum defects - A criterion for ice-like crystal growth. *Journal of Chemical Physics*, **87**(Oct.), 4126–4131. (Cité en page 183.)
- Yue, Y., & Angell, C. A. 2004. Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses. *Nature*, **427**(Feb.), 717–720. (Cité en pages 86 , 178 et 181.)
- Yun, J. L., & Clemens, D. P. 1990. Star formation in small globules - Bart BOK was correct. *The Astrophysical Journal Letters*, **365**(Dec.), L73–L76. (Cité en page 5.)